Sitzungsberichte

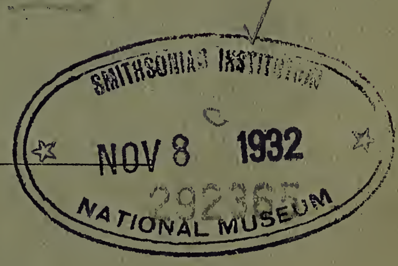
der

Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften

zu

Marburg.

Jahrgang 1902.



MARBURG.
R. Friedrich's Universitäts-Buchdruckerei (Inhaber Karl Gleiser).
1903.

Sitzungsberichte

der

Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften

zu

Marburg.

Jahrgang 1902.

MARBURG.
R. Friedrich's Universitäts-Buchdruckerei (Inhaber Karl Gleiser).
1903.

Inhalts-Angabe.

Verzeichniss der Mitglieder*)

(am Schluss des Jahres 1902).

Ehrenmitglieder.

v. Kölliker, Albert, Dr. med., o. Prof. der Anatomie, wirkl. Geheimrat, Würzburg	6. 7. 97.
Retzius, Gustav, Prof. emerit. der Anatomie, Stockholm	18. 1. 99.
Marchand, Felix, Dr. med., o. Prof. der path. Anat., Geh. Med.-Rat, Leipzig	9. 1. 01.
Hittorf, Wilhelm, Dr. phil., o. Prof. der Physik, Geh. Reg.-Rat, Münster	19. 11. 01.

Einheimische Mitglieder.

A) Ordentliche.

Ahlfeld, Friedrich, Dr. med., o. Prof. der Gynäkologie, Geh. Med.-Rat	11. 7. 83.
Bach, Ludwig, Dr. med., o. Prof. der Ophthalmologie	28. 11. 00.
Bauer, Max, Dr. phil., o. Prof. d. Mineralogie, Geh. Reg.-Rat	11. 3. 85.
v. Behring, Emil, Dr. med., o. Prof. d. Hygiene, Geh. Med.-Rat	15. 5. 95.
Brauer, August, Dr. phil., Priv.-Doc. d. Zoologie, Prof.	17. 5. 99. (17. 6. 96.)
Disse, Joseph, Dr. med., a.o. Prof. d. Anatomie u. Prosector	13. 11. 95.
Feussner, Wilhelm, Dr. phil., a.o. Prof. der Physik	14. 7. 81. (10. 6. 69.)
Fischer, Theobald, Dr. phil., o. Prof. der Geographie	28. 11. 83.
Gasser, Emil, Dr. med., o. Prof. d. Anatomie, Geh. Med.-Rat	27. 1. 88. (16. 7. 74.)
Hensel, Kurt, Dr. phil., o. Prof. der Mathematik	10. 12. 02.
Hess, Edmund, Dr. phil., o. Prof. der Mathematik	21. 6. 78. (16. 2. 70.)
Kayser, Emanuel, Dr. phil., o. Prof. der Geologie	13. 1. 86.
Kohl, Friedrich Georg, Dr. phil., a.o. Prof. der Botanik	13. 11. 95. (6. 8. 84.)
Korschelt, Eugen, Dr. phil., o. Prof. der Zoologie	26. 7. 93.
Küster, Ernst, Dr. med., o. Prof. d. Chirurgie, Geh. Med.-Rat	4. 11. 91.
Mannkopff, Emil, Dr. med., o. Prof. d. inn. Med., Geh. Med.-Rat	8. 5. 67.

---

*) Die Daten bedeuten den Tag der Ernennung, die in Parenthese gesetzten Daten den Tag der Ernennung zum ausserordentlichen Mitglied.

Meyer, *Hans*, Dr. med., o. Prof. der Pharmakologie	11. 3. 85.
Meyer, *Arthur*, Dr. phil., o. Prof. der Botanik	4. 11. 91.
Ostmann, *Paul*, Dr. med., a.o. Prof. der Otologie	13. 11. 95.
Rathke, *Bernhard*, Dr. phil., o. Hon.-Prof. der Chemie	14. 3. 84.
Ribbert, *Hugo*, Dr. med., o. Prof. der pathol. Anatomie	20. 6. 00.
Richarz, *Franz*, Dr. phil., o. Professor der Physik	15. 5. 01.
Romberg, *Ernst*, Dr. med., o. Prof., Dir. der med. Polikl.	20. 6. 00.
Schenck, *Friedrich*, Dr. med., o. Professor der Physiologie	15. 5. 01.
Schmidt, *Ernst*, Dr. phil., o. Prof. der pharmaceut. Chemie, Geh. Reg.-Rat	11. 3. 85.
Tuczek, *Franz*, Dr. med., o. Prof. der Psychiatrie, Med.-Rat	15. 5. 95. (14. 3. 90.)
Zincke, *Theodor*, Dr. phil., o. Prof. d. Chemie, Geh. Reg.-Rat	13. 1. 76.

B) Ausserordentliche.

Bonhoff, *Heinrich*, Dr. med., o. Prof. der Hygiene	8. 11. 99.
Borrmann, *Robert*, Dr. med., Priv.-Doc. d. pathol. Anatomie	14. 5. 02.
v. Dalwigk, *Friedrich*, Dr. phil., Privatdoc. der Mathematik	9. 5. 00.
v. Drach, *Alhard*, Dr. phil., a.o. Prof. der Mathematik	11. 7. 66.
Enderlen, *Eugen*, Dr. med., a.o. Prof. der Chirurgie	10. 2. 97.
Hess, *Otto*, Dr. med., Privatdoc. d. inn. Med., Oberarzt d. med. Klinik	25. 6. 02.
Kühne, *Fritz*, Dr. med., Privat-Docent der Gynäkologie	8. 2. 99.
Kutscher, *Friedrich*, Dr. med., Privatdocent der Physiologie	16. 2. 98.
Loewi, *Otto*, Dr. med., Privatdocent der Pharmakologie	15. 5. 01.
Meisenheimer, *Johannes*, Dr. phil., Priv.-Doc. der Zoologie	16. 2. 98.
Ochsenius, *Carl*, Dr. phil., Consul a. D.	28. 6. 77.
Ruppel, *Wilhelm*, Dr. phil., Prof., Abteilungsvorst. am hyg. Inst.	18. 7. 00.
Schaum, *Carl*, Dr. phil., Priv.-Doc. der Chemie	11. 8. 97.
Schenck, *Rudolf*, Dr. phil., Priv.-Doc. d. Chemie, Abteilvorst. am chemischen Institut	11. 8. 97.
v. Schmidt, *Carl*, Dr. phil., Prof. em. der Chemie	21. 3. 79.
Schmidt, *Carl*, Dr. phil., Reg.-Rath a. D.	19. 6. 01.
Schulze, *Franz Arthur*, Dr. phil., Privatdocent der Physik	31. 7. 01.
Schwantke, *Arthur*, Dr. phil., Assistent am mineral. Institut	21. 6. 99.
Seemann, *John*, Dr. med., Privatdocent der Physiologie	25. 6. 02.
Siebert, *Karl*, Dr. phil., Chemiker	14. 5. 02.
Tönniges, *Carl*, Dr. phil., Assistent am zoolog. Institut	16. 2. 98.
Weidenmüller, *Carl*, Dr. phil., Gymn.-Oberlehrer a. D., Prof.	14. 4. 82.
Wendel, *Walther*, Dr. med., Privatdocent d. Chirurgie	12. 2. 02.
Ziegenbein, *Hans*, Dr. phil., Chemiker	14. 5. 02.
Zumstein, *Jacob*, Dr. med., Priv.-Doc. der Anatomie, Prof., 2. Prosector	16. 2. 98.

Auswärtige Mitglieder.*)

Axenfeld, Theodor, Dr. med., o. Prof. d. Ophthalm., Freiburg i. Br. (15. 1. 96.)
Barth, Adolf, Dr. med., o. Prof. der Otologie, Leipzig . . . 4. 11. 91.
Barth, Arthur, Dr. med., Prof., Oberarzt, Danzig . . . . (13. 11. 95.)
Böhm, Rudolf, Dr. med., o. Prof. der Pharmakologie, Geh. Med.-Rat, Leipzig . . . . 20. 5. 81.
Braun, Ferdinand, Dr. phil., o. Prof. der Physik, Strassburg (8. 2. 78.)
Braun, Heinrich, Dr. med., o. Prof. der Chirurgie, Geh. Med.-Rat, Göttingen . . . . 14. 3. 90.
Brauns, Reinhard, Dr. phil., o. Prof. der Mineralogie, Giessen (27. 1. 88.)
Buchholz, Albert, Dr., med, Prof., Oberarzt, Hamburg . . 8. 12. 97.
v. Büngner, Otto, Dr. med., Prof., Dir. d. Landkrankenh., Hanau (1. 5. 92.)
Busz, Carl, Dr. phil., o. Prof. der Mineralogie, Münster . . (19. 6. 95.)
Debus, Dr. phil., Prof., Cassel . . . . (16. 11. 59.)
Dietrich, Theodor, Dr. phil., Prof., Geh.-Reg.-Rat, Hannover (15. 1. 96.)
Dohrn, Rudolf, Dr. med., o. Prof. der Gynäkologie, Geh. Med.-Rat, Dresden . . . . 10. 2. 64.
Falk, Ferdinand, August, Dr. med., a.o. Prof. der Pharmakologie, Kiel . . . . 28. 4. 75.
Fraenkel, Karl, Dr. med., o. Prof. der Hygiene, Halle . . . 4. 11. 91.
Fritsch, Paul, Dr. phil., Prof., Berlin . . . . (24. 4. 96.)
Fürstenau, Eduard, Dr. phil., Geh. Reg.-Rat, Berlin . . . (25. 4. 60.)
Gadamer, Johannes, Dr. phil., o. Prof. d. pharmaceut. Chemie, Breslau . . . . (9. 3. 98.)
Goebel, Karl, Dr. phil., o. Prof. der Botanik, München . . 27. 1. 88.
Heine, Leopold, Priv.-Doc. der Opthalmologie, Breslau . . (18. 1. 99.)
Hermann, Theodor, Dr. phil., Hanau . . . . (2. 7. 68.)
Hess, Karl, Dr. med., o. Prof. der Ophthalmol., Würzburg 11. 11. 96.
v. Koenen, Adolf, Dr. phil., o. Prof. der Geologie, Geh. Reg.-Rat, Göttingen . . . . 28. 4. 75.
Kossel, Albrecht, Dr. med., o. Prof. der Physiol., Heidelberg 15. 5. 95.
Krehl, Ludolf, Dr. med., o. Prof. d. inn. Med., Tübingen 8. 11. 99.
Küster, Fr. Wilh., Dr. phil., o. Prof. d. Chemie, Klausthal . (26. 7. 93.)
Lotz, Heinrich, Dr. phil., Geologe, Berlin . . . . 13. 12. 99.
Mannel, Gottfried, Dr. med., Geh. Hofrat, Arolsen . . . . (31. 8. 64.)
Müller, Friedrich, Dr. med., o. Prof. d. inn. Medicin, München 26. 7. 93.
Nebelthau, Eberhard, Dr. med., a.o. Prof. d. inn. Med., Halle a. S. 26. 4. 98.
(15. 5. 95.)
Noll, Alfred, Dr. med., Privatdocent, Jena . . . . (16. 2. 98.)
Pfannkuch, Wilh., Dr. med., pract. Arzt, Cassel . . . . . (17. 1. 72.)
Pfeffer, Wilhelm, Dr. phil., o. Prof. der Botanik, Geh. Hofrat, Leipzig . . . . (27. 4. 71.)

---

*) Die mit einem * bezeichneten sind correspondirende, die sämmtlichen übrigen ehemalige einheimische Mitglieder.

***Philippi*, Dr. phil., Santiago (Chile.) . . . . 4. 11. 41.
Plate, Ludwig, Dr. phil., Priv.-Doc. der Zoologie, Prof., Berlin (27. 1. 88.)
Plenge, Enriquez, Dr. med., Heidelberg . . . . (7. 3. 99.)
Ransom, Frederick, Dr. med. . . . . (7. 3. 99.)
**Rehn, Joh. Heinrich,* Dr. med. San.-Rat, Frankfurt. a. M. 26. 11. 80.
Rein, Johannes, Dr. phil., o. Prof. der Geographie, Geh. Reg.-Rat, Bonn . . . . 1. 12. 76.
Rost, Eugen, Dr. med., Hülfsarbeiter am Reichs-Gesundheitsamt, Berlin . . . . (16. 2. 98.)
Rubner, Max, Dr. med., o. Prof. der Hygiene, Geh. Med.-Rat, Berlin . . . . 13. 1. 86.
Rumpf, Theodor, Dr. med., Prof., Bonn . . . . 14. 3. 90.
Saxer, Franz, Dr. med., a.o. Prof. der path. Anat., Leipzig 17. 11. 96.
Schell, Wilhelm, Dr. phil., o. Prof. der Mathematik, Geh. Rat, Karlsruhe 29. 4. 57. (13. 2. 56.)
Schmidt-Rimpler, Hermann, Dr. med., o. Prof. der Ophthalmologie, Geh. Med.-Rat, Halle . . . . 15. 11. 71.
Schneider, Justus, Dr. med., San.-Rat, Dir. des Landkrankenh. Fulda . . . . (12. 12. 66.)
Schottelius, Max, Dr.med., o. Prof. d. Hyg., Hofrat, Freiburg i. B. (11. 7. 79.)
Siemens, Friedrich, Dr. med., Geh. Med.-Rat, Dir. d. Landesirrenanstalt Lauenburg i. P. . . . . (19. 12. 79.)
**Speck, Carl,* Dr. med., San.-Rat, Kreis-Physik., Dillenburg 5. 4. 71.
Strahl, Hans, Dr. med., o. Prof. der Anatomie, Giessen . . 27. 1. 88. (14. 12. 80.)
Study, Eduard, Dr. phil., o. Prof. d. Mathematik, Greifswald (14. 3. 90.)
Uhthoff, Wilhelm, Dr. med., o. Prof. der Ophthalmologie, Geh. Med.-Rat, Breslau . . . . 4. 12. 91.
Weber, Heinrich, Dr. phil., o. Professor der Mathematik, Strassburg . . . . 11. 3. 85.
**Weiss, Otto,* Salinen-Director, Geh. Bergrat, Nauheim . . (16. 5. 72.)
Wernicke, Erich, Dr. med., Prof., Director des hygien. Instituts in Posen 16. 2. 98. (10. 2. 97.)
Wüllner, Adolf, Dr. phil., o. Prof. der Physik, Geh. Reg.-Rat, Aachen . . . . (8. 12. 58.)

Der Vorstand.

M. Bauer, Vorsitzender. *E. Hess,* Ständiger Schriftführer.

Engerer Ausschuss.

H. Meyer, Stellvertretender Vorsitzender, *E. Kayser, H. Ribbert.*

Sitzungsberichte

der Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften

zu

Marburg.

Nro. 1 | Januar | 1902

In der ordentlichen Sitzung vom 8. Januar 1902 hielt Herr Hans Meyer seinen angekündigten Vortrag:

„Ueber motorischen und dolorosen Tetanus."

Der nach Impfung eines Säugethiers mit dem Gift der Tetanusbacillen entstehende, auf das geimpfte Glied local beschränkte Tetanus findet nach den von dem Vortragenden in Gemeinschaft mit Herrn Fr. Ransom ausgeführten Versuchen seine Erklärung in dem centripetalen Wandern des Tetanusgiftes innerhalb der Nerven bis zu den specifisch giftempfindlichen Ganglien des Rückenmarkes; als zu welchen auf den Wegen der Blut- und Lymphbahnen das Gift gar nicht zu dringen vermag. Dies ward bewiesen

a) Durch den Nachweis des Giftes in den zugehörigen Nerven nach subcutaner Impfung einer Extremität.

b) Durch erfolgreiche Sperrung der Nervenbahn für das Gift durch Injection von Tetanusantitoxin in die entsprechenden Nervenstämme nach vorgängiger subcutaner oder auch intravenöser Vergiftung. So wurde z. B. einer Katze durch die Vena jugul. Tetanusgift beigebracht und später zu geeigneter Zeit in die beiden Hauptnervenpaare, n. cruralis u. ischiadicus, der hinteren

Extremitäten Antitoxin injiciert: das vordere Thier — Kopf-, Nacken-, Vorderbein-Muskeln — wurde danach schwer tetanisch und völlig starr, ebenso Bauch- und Rückenmuskulatur, die hinteren Extremitäten aber blieben bis zu Ende fast ganz frei und spontan beweglich; nur die Beckenmuskeln, deren Nerven nicht waren gesperrt worden, blieben selbstverständlich nicht geschützt.

c) Durch die Beobachtung, dass bei Injection des Tetanusgiftes in einen Nervenstamm es gelingt mit kleinen, sonst bei subcutaner Vergiftung ganz wirkungslosen Toxinmengen schweren localen Tetanus zu erzeugen und zwar nach erheblich kürzerer als der gewohnten Incubationszeit.

d) Durch die weitere Beobachtung, dass die Giftinjection ins Rückenmark selbst bereits nach nur 2½ bis 3 Stunden Starrkrampf in der der vergifteten Segmenthälfte entsprechenden Extremität hervorruft. Hierdurch ist bewiesen, dass der Angriffspunkt des Tetanusgiftes ausschliesslich central ist und ferner, dass die sonst immer beobachtete lange Incubationszeit allein durch den langsamen Transport des Giftes in der Nervenbahn bedingt wird.

Ebenso wie das Tetanusgift gelangt auch das Tetanusantitoxin nicht auf dem Wege der Blut- und Lymphbahnen zu den Ganglien des Centralnervensystems; aber auch der Zugang durch die Nerven scheint ihm verschlossen zu sein; es erreicht überhaupt nicht die Nervencentren:

Versuchsbeispiel: Eine Katze erhält an drei aufeinanderfolgenden Tagen grosse Mengen auf seine Wirksamkeit geprüften Antitoxins subcutan; das Thier ist für jede gewöhnliche Art der Vergiftung mit Tetanustoxin (subcutan oder intravenös) immun. Die Injection einer kleinen Dosis Tetanustoxin in den rechten N. ischiadicus ruft aber nach ca. 30 Stunden vollkommenen Starrkrampf des rechten Beines hervor.

Daraus folgt, dass bei einer Tetanusvergiftung das Antitoxin gegenüber dem schon in die Nerven aufgenommenen Gift macht-

los bleibt. Ein Tetanus mässigen Grades kann aber spontan heilen; das applicierte Antitoxin wird daher unter Umständen auch bei bereits ausgebrochenem Tetanus die Krankheit zum Stehn und damit zum eignen Rückgang bringen können.

Dauert die Starre eines Gliedes mehrere Tage an, so bleiben die betroffenen Muskeln auch nach Nervendurchtrennung oder vollständiger Curarisirung, obschon sie erschlaffen, verkürzt und erhalten passiv das Glied in seiner nur gewaltsam zu überwindenden Streckung. Nach längerer Zeit atrophiren die Muskeln vollständig: es ist derselbe Zustand wie bei Gelenkankylosen oder bei der Kinderlähmung.

Injicirt man einem Hunde oder einer Katze Tetanusgift in das Rückenmark, so bemerkt man eine in der Regel schon vor dem Eintritt der entsprechenden Muskelstarre beginnende neue und besondere Erscheinung: das Thier wird von blitzartigen anscheinend stechenden Schmerzen in den der Injectionsstelle sensibel zugehörigen Körpertheilen befallen; die anfangs nur als geringe Belästigung etwa wie Hautjucken empfundenen Sensationen steigern sich rasch zu heftigen und unerträglichen Schmerzanfällen, die reflectorisch durch die leiseste Berührung oder nur durch Anblasen der betreffenden Hautstellen jedesmal ausgelöst werden. Das Thier fährt dann mit einem Schrei nach der Schmerzstelle — Hinterpfote oder Schwanz oder auch Gluteal- und Perinealgegend — und beisst wüthend hinein. Nach einigen Secunden lässt der Schmerz nach um nach wenigen Minuten sich von neuem zu entladen.

Dieser dolorose Tetanus kommt niemals bei den andern Methoden der Tetanusvergiftung, auch nicht nach Giftinjection in den gemischten Nervenstamm zur Beobachtung. Da sich nun aber die schmerzvermittelnden Apparate im Rückenmark für das Gift höchst empfindlich erwiesen hatten, so war zu schliessen, dass das Gift nur in der motorischen Bahn der Nerven aufsteigt, in der sensibeln aber entweder garnicht centripetal befördert wird oder auf dem Wege ein Hinderniss findet: als solches konnte das Spinalganglion vermuthet werden. Zur

Prüfung wurde das Gift Hunden in die hintere Wurzel eines der letzten Lumbalnerven injicirt. Der Erfolg war nun ein zunächst rein doloroser Tetanus ganz ohne Muskelstarre, jedoch zuletzt begleitet von einer allmählich sich entwickelnden Steigerung der tactilen Reflexerregbarkeit im Bereich der vergifteten Segmenthälfte.

Das Tetanusgift wandert also in dem sensibeln Axencylinder zum Rückenmark, erreicht hier zu allererst specifisch doloros-sensorische Bahnen oder Ganglien und allmählich auch den sensibeln Apparat des Reflexbogens. In dem gemischten Nerv sperrt das Ganglion spinale den Weg; die Thatsache, dass bei peripher von letzterem gesetzter Vergiftung niemals doloroser Tetanus eintritt, spricht gegen die Existenz direkt zum Rückenmark ziehender, von Ganglienzellen nicht unterbrochener sensibler Nervenfasern. Dass das Gift in den sensibeln Protoplasmafortsätzen (cellulipetalen Fortsätzen) ebenfalls, wenn vielleicht auch langsamer als in den motorischen Axencylindern aufsteigen kann, scheinen Versuche mit Injection des Giftes in den N. infraorbitalis zu beweisen, nach welchen wie zu erwarten keine dolorose Wirkung, wohl aber in einem Falle nach 11 Tagen Masseteren-Krampf, in einem anderen nach 13 tägiger Incubation ein leichter, wol durch die Verbindung im Gangl. sphenopalatinum vermittelter Facialis-Tetanus am Ohr eintrat.

Die von dolorosem Tetanus befallenen Thiere wurden alsbald getödtet oder durch hohe in Narcose ausgeführte Rückenmarksdurchtrennung von ihren Qualen befreit. In letzterem Falle kam wiederum eine neue sehr auffällige Erscheinung zur Beobachtung: nach dem Aufhören der Narcose begannen die hinteren Extremitäten unaufhörlich klonische, zappelnde Bewegungen auszuführen, die mit nur minutenlangen Unterbrechungen tagelang bis zum Erschöpfungstode des Thieres anhielten. Diese eigenartigen motorischen Entladungen schienen das spinale Aequivalent zu sein für die fortgefallene Auslösung cerebraler Schmerzreflexe. — Für den eben beschriebenen Enderfolg ist es gleichgiltig, ob der „dolorose Tetanus“ vor oder erst nach der Rückenmarksdurchschneidung hervorgerufen wird.

Auf Grund der vorliegenden Versuche lässt sich der *Vorgang bei der experimentellen Tetanusvergiftung* in folgender Weise erklären: An der geimpften Stelle wird das Gift aus den Lymphspalten zum grössten Theil von den motorischen Nerven — wahrscheinlich in ihren marklosen Endigungen — aufgesaugt und gelangt durch sie zu den *motorischen Rückenmarksganglien.* Diese werden zunächst allein in einen Uebererregungszustand versetzt d. h. wie durch ein katalytisches Ferment derart verändert, dass die normale von den sensibeln Neuronen in ihnen bewirkte Energieauslösung beschleunigt, zu andauernden Explosionen gesteigert wird. Daraus resultirt die *tonische*, von sensibeln Reizen aber nicht mehr als jede motorische Action überhaupt bedingte und nur insofern reflectorische *Dauercontraction* einzelner bestimmter Muskelgruppen, *localer Starrkrampf.* Durch die directen Verbindungsbahnen der vorderen Commissur geht das Gift auch in die motorischen Ganglien der andern Seite über und ruft auch hier die Muskelstarre hervor. Erst nach einiger Zeit und bei genügender Zufuhr erfasst das Tetanustoxin die vermuthlich nächst verbundenen *tactilen Apparate des Reflexbogens* im Rückenmark: es kommt zur allgemeinen *Steigerung der Reflexe auf Reizung des erkrankten Gliedes* oder seines Nervenstammes; von allen anderen Stellen des Körpers aber werden nur normale Reflexe ausgelöst. Das Rückenmark verhält sich dann abgesehen von der vorerwähnten rein motorischen Affection genau so wie es *Houghton* und *Muirhead* bei circulationslosen Fröschen sahen, deren Rückenmark nur an einer begrenzten Stelle mit Strychnin war vergiftet worden: von dieser einen Stelle und *nur von dieser* konnte *allgemeiner* Reflextetanus ausgelöst werden: ein Beweis, dass bei diesem Vorgang nicht die von einander getrennten und unabhängigen motorischen, sondern die überall miteinander zusammenhängenden *sensibeln* Theile des Reflexbogens *von einem Punkte aus* übererregbar geworden waren.

Beim tetanuskranken Warmblüter handelt es sich also um zwei zeitlich und örtlich geschiedene Processe im Rückenmark:,

der erste ist örtlich motorische Vergiftung: locale Muskelstarre; der andere, secundäre ist örtlich sensible Vergiftung: vom vergifteten Neuron auslösbarer verbreiteter Reflextetanus. — Hat die Vergiftung von der Blutbahn aus stattgefunden, so ist die Erkrankung selbstverständlich nicht an einer Rückenmarkstelle localisirt, sondern diffus. Dass dann an gewissen Praedilectionsstellen der Tetanus zuerst ausbrechen kann, lehren sowohl Thierversuche — bei Katzen z. B. werden die Beuger der Vorderpfoten zuerst allein befallen — wie auch die Pathologie des menschlichen Tetanus.

Als letzte Folge ist die bleibende Verkürzung und Atrophie der starren Muskeln zu betrachten.

Bei dem tetanusempfindlichen Warmfrosch kommt die locale, rein motorische Muskelstarre nicht vor; hier scheint das Gift sogleich in die sensibeln Theile des Reflexapparates überzugehen

---

In derselben Sitzung sprach Herr L. Bach

Ueber den gegenwärtigen Stand der Frage nach dem Verlauf der Pupillarreflexbahn und über Störungen im Verlaufe dieser Bahn.

Vortragender erörtert an der Hand mehrerer Schemata die verschiedenen Anschauungen über den Verlauf der Pupillarreflexbahn. Eigene experimentelle Untersuchungen an Tauben, Kaninchen, Katzen, Hunden und Affen brachten ihm keine Stütze der Anschauung, dass die Pupillarreflexfasern vom Corpus quadrigeminum resp. vom Lobulus opticus aus bis zu den Zellen des M. sphincter pupillae im Oculomotoriuskern hinziehen. Er sah sie immer weit davon enden, so dass ein neues Neuron zwischen der Endigung der Pupillarreflexfasern im Vierhügeldach und dem Oculomotoriuskern angenommen werden müsste, falls überhaupt die Annahme zu Recht besteht, dass die Pupillarreflexfasern vom Vierhügel aus direkt zum Oculomotoriuskern ziehen. Es werden die Gründe besprochen, die dafür sprechen, dass die

Pupillarreflexfasern bis zur Medulla oblongata oder dem obersten Teil des Halsmarkes ziehen. Es wird, wie dies auch von anderer Seite schon geschah, auf den Widerspruch hingewiesen, der darin besteht, dass wir uns berechtigt halten, lediglich aus dem Vorhandensein von reflektorischer Pupillenstarre eine Rückenmarksaffektion zu diagnosticiren oder doch mindestens sie für sehr wahrscheinlich zu halten, während wir die zur reflektorischen Starre führenden Störungen in die Vierhügelgegend lokalisiren. Es wird auf die anatomischen Befunde bei Tabes und Paralyse verwiesen, die auf eine Beteiligung des Halsmarkes hinweisen, indem sich daselbst Veränderungen fanden in den Fällen, wo reflektorische Starre vorhanden war, während sie vermisst wurden in den Fällen von Tabes und Paralyse, wo die reflektorische Starre nicht bestand. Betont wird weiter der Umstand, dass Fälle von einseitiger reflektorischer Starre anscheinend gar nicht so selten vorkommen und dass diese Fälle sich nicht vertragen mit der Annahme eines direkten Verlaufes der Pupillarfasern vom Vierhügeldach zum Oculomotoriuskern und der weiter von manchen Autoren verfochtenen Anschauung einer innigen Verbindung der beiden Sphincterkerne. Decapitationsversuche, die an Kaninchen, Katzen und Affen vorgenommen wurden, sprechen gleichfalls für Beziehungen des Rückenmarkes oder der Medulla oblongata zum Lichtreflex der Pupille. Weiterhin wird die nur monolaterale Pupillenreaktion bei Tieren mit totaler Sehnervenkreuzung gegen die Annahme einer direkten Verbindung der Pupillarfasern vom Vierhügel aus mit dem Oculomotoriuskern und die innige Verbindung der beiden Sphincterkerne angeführt; sie verlangt die Annahme einer doppelten Kreuzung. Wahrscheinlich erfolgt die zweite Kreuzung in der Schleifenbahn. Die Thatsache, dass bei längerer ungleicher Belichtung beider Augen die direkte Pupillenreaktion die indirekte Reaktion überwiegt, spricht ebenfalls für die Annahme einer doppelten Kreuzung. Die im Chiasma in der Mehrzahl sich kreuzenden Pupillarfasern kommen bei der Annahme einer zweiten Kreuzung wieder auf die Seite, von der sie ausgingen,

wodurch das Ueberwiegen der direkten Pupillenreaktion erklärt wird.

Im weiteren wurden die Störungen der Pupillenreaktion und Pupillenweite besprochen, bie bei verschiedenen lokalisirten Krankheitsprocessen auftreten.

In derselben Sitzung sprach Herr Rud. Schenck:

Über die Bildung des roten Phosphors.

Die beiden allotropen Modificationen des Phosphors, die weisse und die rote Form, zeigen bekanntlich die denkbar grösste Verschiedenheit in ihrer chemischen Reactionsfähigkeit. Lange sucht man sich über die Gründe dieser Verschiedenheit Rechenschaft zu geben [1]) und in der neuesten Zeit ist die Frage nach der Art der Beziehung zwischen den beiden allotropen Phosphorformen wieder mehrfach discutiert worden.

Zwei Auffassungen stehen sich gegenüber. Nach der Meinung der einen [2]) handelt es sich bei der Allotropie des Phosphors um einen Fall von Polymorphie.

Andere, welche sich mit der Frage beschäftigt haben, sprechen aber die beiden Formen als isomere [3]) und zwar speciell als polymere an. Noch in der allerjüngsten Zeit kommen A. Wegschneider und F. Kaufler [4]) zu diesem Schlusse.

Wenn man das experimentelle Material, welches für die Erklärungsversuche herangezogen worden ist, betrachtet, so erkennt man bald, dass es zu einer sicheren und einwandfreien Urtheilsfällung keineswegs ausreicht, dass die Frage nach der gegenseitigen Beziehung der beiden Phosphorformen eigentlich

---

1) Lehmann, Molekularphysik II. 192.

2) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chem. II². 350. Grundlinien der anorgan. Chemie 358.

3) Schaum, Lieb. Ann. 300. 221.

4) Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien. Mathem. naturw. Classe, Bd. CX, Abth. II, pag. 606 fg.

noch offen ist; wahrscheinlich allerdings handelt es sich um Polymerie; darauf deuten die Versuche Arctowskis und das negative Ergebniss der Versuche von Schaum, sowie von Wegscheider und Kaufler hin, flüssigen weissen Phosphor durch Animpfen mit rotem Phosphor in letzteren überzuführen.

Ich habe es nun versucht, die Frage auf einem anderen, bisher nicht begangenen Wege, anzugreifen. Ist der rote Phosphor eine polymere Modification des gelben, so muss ein Molekül desselben aus mehreren Molekülen weissen Phosphors sich bilden, die Bildung des roten Phosphors aus diesem wäre eine polymolekulare Reaction. Handelt es sich dagegen um eine Umwandlung in eine polymorphe Modification, so wird an der Beschaffenheit der Moleküle nichts geändert, die Abscheidung des roten Phosphors aus dem weissen ist dann lediglich als ein Krystallisationsvorgang zu betrachten, als eine monomolekulare Reaction.

Ob eine Reaction monomolekular oder polymolekular ist, zeigt sich nun sofort aus der Reactionsgeschwindigkeit. Lassen wir die Umwandlung in einem Lösungsmittel vor sich gehen, so ist die Reactionsgeschwindigkeit eines monomolekularen Vorganges stets der Concentration proportional; wenn k die Geschwindigkeitsconstante der Reaction bezeichnet, ist

$$1)\quad -\frac{dC}{dt} = k.C.$$

Bei einer poly-(n-)molekularen Reaction ist sie dagegen stets der n-ten Potenz der Concentration proportional

$$2)\quad -\frac{dC}{dt} = k.C^n.$$

Führt man mehrere Bestimmungen der Concentrationsänderung mit der Zeit aus, so kann man aus dem Reactionsverlauf ohne weiteres entnehmen, welcher Art die Reaction ist. Die Integration der beiden Differentialgleichungen liefert

$$1)\ -ln\,C = kt + \text{const.} \qquad 2)\ \frac{1}{n-1}\cdot\frac{1}{C^{n-1}} + \text{const.}$$

Die Integrationsconstante erhalten wir, wenn wir die Anfangsconcentration C_o im Moment t_o, in die Gleichung einsetzen. Ist für

$$t = t_o = 0$$
$$C = C_o,$$

so folgt

$$1)\ \frac{1}{t}\,ln\,\frac{C_o}{C} = k. \qquad 2)\ \frac{1}{t}\left\{\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_o^{n-1}}\right\} = (n-1)\cdot k.$$

Für eine Anzahl von Messungen erhält man folgende Resultate

$$1)\ k = \frac{1}{t_1}\,ln\,\frac{C_o}{C_1} = \frac{1}{t_2}\,ln\,\frac{C_o}{C_2} = \ldots = \frac{1}{t_x}\,ln\,\frac{C}{C_x}.$$

$$2)\ (n-1)\,k = \frac{1}{t_1}\left\{\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_o^{m-1}}\right\} = \frac{1}{t_2}\left\{\frac{1}{C_2^{m-1}} - \frac{1}{C_o^{n-1}}\right\} = \ldots = \frac{1}{t_x}\left\{\frac{1}{C_x^{n-1}} - \frac{1}{C_o^{n-1}}\right\}$$

Man berechnet sich aus den verschiedenen Messungen die Werte von k nach der ersten Formel, und nach der zweiten, indem man n der Reihe nach die Werte 2, 3, 4 etc. ertheilt und zusieht, für welchen Fall die k der einzelnen Beobachtungen übereinstimmen. Man erfährt so, ob der Vorgang mono-, di-, tri- oder höher molekular ist, ob Polymerisation eintritt; ja man kann unter Umständen sogar daraus Schlüsse auf das Molekulargewicht des gebildeten Stoffes ziehen.

Es handelte sich nun weiter darum, ein Lösungsmittel für den weissen Phosphor ausfindig zu machen, in dem er sich bei nicht zu hohen Temperaturen und mit gut messbarer Geschwindigkeit in roten Phosphor umwandelt. Dieses Lösungsmittel darf natürlich mit dem Phosphor keinerlei Nebenreactionen geben. All diesen Anforderungen genügt das Phosphortribromid in ausgezeichneter Weise.

Deutliche Bildung von rotem Phosphor erfolgt bereits bei Temperaturen von 150°. Für Messungen am geeignetsten erwiesen sich die Temperaturen zwischen 170 und 180°; ich benutzte meist die des siedenden Phenetols 172° und die des siedenden Anilins 184°.

Es ergab sich die merkwürdige Thatsache, dass die Umwandlung des weissen Phosphors in der Lösung keine ganz vollständige ist, dass sie bei einer bestimmten Concentration halt macht und dass roter Phosphor sich in Phosphortribromid löst, bis diese Concentration (a) erreicht ist. Ich habe sie bestimmt

100 g. PBr_3 lösen	bei 172°	0,2601 g	roten Phosphor
„ g. „ „	„ 184°	0,3634 g	„ „

und zwar geht der rote Phosphor allem Anscheine nach als weisser in Lösung.

Diese Thatsache nöthigt uns, die oben abgeleiteten Gleichungen etwas zu modificieren. Als Concentration ist in die Differentialgleichungen nicht die gesammte, sondern nur die Differenz zwischen der wahren Concentration und der der an roten Phosphor gesättigten Lösung einzusetzen. Wir bekommen dann

$$-\frac{dC}{dt} = k. \; (C - a) \text{ bezw. } -\frac{dC}{dt} = k. \; (C - a)^n$$

und

$$k = \frac{1}{t_1} \ln \frac{C_o - a}{C_1 - a} \text{ etc.}$$

$$\text{bezw. } (n-1) \; k = \frac{1}{t_1} \left\{ \frac{1}{(C_1 - a)^{n-1}} - \frac{1}{(C_o - a)^{n-1}} \right\}$$

Die Messungen wurden ausgeführt an Lösungen, welche bei Zimmertemperatur in 100 cm.³ Lösungsmittel ungefähr 3 g. weissen Phosphor enthielten. Eine Reihe von Glasröhren wurde mit je 15 cm.³ Lösung beschicht, die Luft aus denselben durch trocknes Kohlendioxyd verdrängt und zugeschmolzen. Das Auflösen des Phosphors, das Umgiessen der Lösung, Füllen der

Röhren wurde stets in einer Kohlensäureatmosphäre, unter Schutz vor direktem Sonnenlicht vorgenommen. Die Lösungen blieben infolgedessen ziemlich klar.

Alsdann wurden diese Röhren (6 Stück) in das Temperaturbad gebracht, welches erst nach dem Einbringen angeheizt wurde, um völlige Gleichmässigkeit in der Erhitzung der Röhren zu erzielen. Die Erhitzung geschah im Dunkelzimmer, um Nebenreactionen des Lichtes auszuschliessen.

Nach einiger Zeit wurde dann ein Rohr aus dem Heizbad herausgenommen, schnell abgekühlt, geöffnet und der abgeschiedene rote Phosphor in einen Gooch-Neubauer'schen Platintiegel filtriert, mit Schwefelkohlenwasserstoff, mit Alkohol, Wasser und schliesslich wieder mit Alkohol gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Der so erhaltene rote Phosphor ist nicht rein, er enthält nicht unbeträchtliche Mengen von Kieselsäure, welche durch Einwirkung des Phosphorbromürs auf die Wände des Glases entstehen. Es wurde daher der Phosphor in Magnesiumpyrophosphat übergeführt und in dieser Form bestimmt.

In geeigneten Zeitintervallen wurden dann die übrigen Röhren in der gleichen Weise behandelt. Die Untersuchungsergebnisse finden sich in der folgenden Tabelle.

Die Sättigungsconcentration des Phosphorbromürs für roten Phosphor (s. o.) wurde ermittelt, indem eine bestimmte Menge roten Phosphors mit einer gewogenen Menge Phosphorbromür unter einer Kohlensäureatmosphäre im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf die Untersuchungstemperatur erhitzt und dann nach schneller Abkühlung der noch vorhandene Rest des roten Phosphors in der oben geschilderten Weise abfiltriert und zurückgewogen wurde.

Die Uebereinstimmung der k-Werte ist am besten, wenn wir $n = 2$ setzen.

Es ergiebt sich daraus, dass die Umwandlung des weissen Phosphors in roten eine bimolekulare Reaction ist, dass sich an der Bildung eines Moleküles roten Phosphors zwei Moleküle

Tabelle.

Nr.	Temperatur	Zeit t. Minut.	C	a	$C-a$	$n=1$ $k=\frac{1}{t}\, ln \frac{C_0-a}{C-a}$	$n=2$ $k=\frac{1}{n-1}\cdot\frac{1}{t}\left\{\frac{1}{(C-a)^{n-1}}-\frac{1}{(C_0-a)^{n-1}}\right\}$	$n=3$	Zusammensetzung der Lösung
0.	172°	—	0,4635	0,1141	0,3494	—	—	—	43,85 g. PBr_3
1.	„	45	0,4174	„	0,3033	0,00315	**0,00967**	0,0298	(15 cm.³ bei 15°).
2.	„	100	0,3792	„	0,2651	0,00276	**0,00909**	0,0302	—
3.	„	232	0,3103	„	0,1962	0,00249	**0,00963**	0,0383	Zusatz einer kleinen
4.	„	357	0,2729	„	0,1588	0,00221	**0,00962**	0,0440	Menge Jodphosphor.
5.	„	1560	0,1811	„	0,0670	—	—	—	
0.	„	—	0,4098	„	0,2957	—	—	—	43,85 g. PBr_3
1.	„	118	0,3825	„	0,2684	0,000819	**0,00375 ?**	0,0103	enthalten
2.	„	238	0,3549	„	0,2408	0,000863	**0,00324**	0,0122	0,4218 g. P.
3.	„	368	0,3309	„	0,2168	0,000843	**0,00334**	0,0134	ohne Zusatz von
4.	„	502	0,3159	„	0,2018	0,000761	**0,00313**	0,0131	$P_2 J_4$.
0.	184°	—	0,3905	0,1594	0,2311	—	—	—	43,85 g. PBr_3
1.	„	123	0,3629	„	0,2035	0,00138	**0,00477**	0,0600	0,4535 P.
2.	„	239	0,3440	„	0,1846	0,00084	**0,00456**	0,0491	ohne Zusatz von P_2J_4.

des weissen betheiligen. Es ist also der rote Phosphor als Polymerisationsprodukt des weissen aufzufassen, die Allotropie des Phosphors besteht in einer Polymerie, **nicht** in einer Polymorphie.

Man könnte aus unseren Resultaten den Schluss ziehen, dass dem roten Phosphor die Molekularformel $(P_4)_2 = P_8$ zukommt. Wenn er ein Polymerisationsprodukt ist, so sollte man ihn aber seiner ganzen Natur nach, die so ausserordentlich stark von der des weissen abweicht, für ein sehr hochpolymerisiertes Produkt halten. Analoga bietet uns die Chemie ja in grosser Zahl dar.

Wie lässt sich nun dieser Umstand mit dem oben erhaltenen Resultat in Einklang bringen? Da ist zunächst zu bemerken, dass nach den Erfahrungen van t'Hoffs und seiner Schüler viele Reactionen, welche man für polymolekular zu halten pflegt, zumeist in einfacher Weise, meist mono- oder bimolekular verlaufen, dass mehrere Stadien in dem Reactionsverlauf zu unterscheiden sind. Die Bestimmung der Reactionsgeschwindigkeit giebt uns aber nur über das erste Stadium Aufschluss.

Es führen also die Ergebnisse der Untersuchung über die Bildung des roten Phosphors nicht nothwendig zu dem Schlusse, dass demselben die Formel P_8 zukommt. Es ist vielmehr anzunehmen, dass auch diese Reaction stufenweise erfolgt, dass sich im ersten Stadium eine sehr labile Verbindung P_8 bildet, welche sich mit grosser Geschwindigkeit höher polymerisiert.

Der aus der Lösung von weissem Phosphor in Phosphorbromür sich bildende rote Phosphor zeigt eine lebhaft rote Färbung, der des Zinnobers ähnlich. Da diese Phosphorpräparate eine hellere Farbe besitzen als die aus geschmolzenen Phosphor erhaltenen, so könnte man vielleicht auf die Idee kommen, dass es sich hier um eine besondere Modification handelt.

Die Reachtionsgeschwindigkeit bei Oxydationsvergängen scheint auch etwas grösser zu sein als beim roten Phosphor des Handels. Im übrigen zeigen sich aber keine Unterschiede, so

dass man die hellere Färbung und die grössere Reactionsfähigkeit der viel feineren Vertheilung zuschreiben muss. Auch die die Untersuchung unter dem Polarisationsmikroskop hat ausser der geringeren Grösse der Körnchen irgend einen bemerkenswerten Unterschied nicht ergeben.

Es bleiben noch eine ganze Reihe von Fragen zu erledigen. Die Beeinflussung der Bildungsgeschwindigkeit des roten Phosphors durch fremde Zusätze, die Abhängigkeit des Gleichgewichtes zwischen weissem und rotem Phosphor von der Temperatur sind noch zu studieren. Ebenso besteht die Hoffnung etwas näheres über die Veränderungen zu erfahren, welche der rote Phosphor beim langandauernden Erhitzen auf sehr hohe Temperaturen erleidet. Die Untersuchungen sollen demnächst in Angriff genommen werden.

Die zum Studium der Beziehungen zwischen den beiden allotropen Phosphormodificationen verwendete Methode lässt sich gewiss auch benutzen um andere ähnliche Fragen zu lösen, z. B. die Beziehungen zwischen den gelben und den grauen Arsen zu ermitteln. Auf diese Möglichkeit habe ich bereits auf der Naturforscherversammlung in Hamburg in der Discussion zu dem Erdmann'schen Vortrag über das gelbe Arsen hingewiesen.

Das Verfahren, aus der Bildungsgeschwindigkeit fester Körper einen Schluss auf ihre molekulare Beschaffenheit zu machen, scheint mir noch einer weiteren Anwendung fähig zu sein. Sollte es nicht möglich sein, unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln, aus der Krystallisationsgeschwindigkeit schwach übersättigter Lösungen bei constanter Temperatur die Frage zu entscheiden, ob beim Uebergang in den krystallisierten Vorgang in dem gegebenen Falle eine Polymerisation eintritt oder nicht, ob im festen Zustande compliciertere Moleküle vorhanden sind als im gelösten?

Aufgelegte Schriften:

Sitzungsberichte der naturforschenden Gesellschaft zu Leipzig. 26. u. 27. Jahrg. 1899—1900. Leipzig 1900.

Memoirs and proceedings of the Manchester literary and philosophical society. 1901—1902. Vol. 4b. part. 1.

Kansas University Quarterly. Vol. X. Nr. 2. April 1901.

Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. Vol. XXXVII. Nr. 1. 2. 3. Juni 1901. 3 Hefte.

United States geological Survey. 21. annual report. 1899—1900. Part I, Part IV u. VI. 3 Bde. Washington 1901.

Rendiconto dell' Accademia delle scienze fisiche e matematiche (sezione della Società Reale di Napoli) ser. 3. Vol. VII. fasc. 8—11. Anz. bis Nov. 1901.

Archives du musée Teyler. ser. II. Vol. VII. 4. Teil. Haarlem 1901.

Regenwaarnemingen in Nederlandsch-Indië. 22. Jahrg. 1900.

Observations made at the Royal magnetical and meteorological observatory at Batavia. Vol. XXII. part II. 1901.

John Macoun, Catalogue of Canadian birds. part. I. Ottawa 1900.

Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt. Nr. 11 u. 12, 13 u. 14. Wien 1901.

Atti della R. Accademia dei Lincei. 1901. Ser. V. Rendiconti. Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali. Bd. X. Fasc. 11. Dezember.

The American Naturalist. Bd. 35. Nr. 420. Dezember 1901.

Deutsche botanische Monatsschrift. 19. Jahrg. 1901. Dezember.

Jahresbericht der naturforschenden Gesellschaft Graubündens. Neue Folge 44. Bd. 1900—1901. Chur 1901.

Jahrbücher des nassauischen Vereins für Naturkunde. Jhrg. 54. Wiesbaden 1901.

II. Jahresbericht des ornithologischen Vereins München (E. V.) für 1899 u. 1900.

Annual report of the board of regents of the Smithsonian Institution for the year ending. June 30. 1900.

Proceedings of The Academy of Natural Sciences of Philadelphia. Vol. 53. part. II. April—August 1901.

Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. Vol. 37. 1901. Nr. 4 u. 5. 2 Hefte.

Transactions of The Academy of St. Louis. Vol. 10 Nr. 9—11, Vol. 11 Nr. 1—5. 8 Hefte.

Ausgegeben am 22. Januar 1902.

Sitzungsberichte

der Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften

zu

Marburg.

Nro. 2 **Februar** **1902**

In der ordentlichen Sitzung vom 12. Februar 1902 sprach Herr Ribbert über:

Die Verbreitung maligner Tumoren in der Leber und das maligne Adenom.

Es giebt in der Leber und zwar fast ausnahmslos bei der Cirrhose, eine Neubildung, das maligne Adenom, welche auf den Schnittflächen der Organe, in Gestalt vieler oder zahlloser Knoten von gelber bis grüner Farbe hervortritt. Unter dem Mikroskop hat die Structur eine gewisse Aehnlichkeit mit dem normalen Lebergewebe. Die Tumorzellen sind auch im Stande Galle zu bilden. Daher rührt die Farbe der Geschwülste. Im Uebrigen interessirt uns der Bau der Neubildung hier nicht. Ihre Bedeutung für den Träger liegt in ihrer Malignität. Sie macht nicht selten Metastasen in andere Organe.

Eine besondere Eigenthümlichheit des malignen Adenom ist seine Multiplicität innerhalb der Leber. Sie würde unserem Verständniss Schwierigkeiten bereiten, wenn es sich mit ihr so verhielte, wie es meist angenommen wird, wenn nämlich die zahlreichen und einzelnen Knoten alle oder auch nur zum Theil selbständig für sich entstandene Tumoren wären. Aber das ist in Wirklichkeit nicht der Fall und gerade darauf möchte ich

heute hinweisen. Das maligne Adenom entsteht an irgend einer Stelle der Leber und breitet sich dann von da aus in dem Organe aus. Die Geschwulstmassen sind also grösstentheils secundärer Natur.

Um das zu verstehen, müssen wir die Verbreitungsmöglichkeiten maligner Tumoren in der Leber genauer ins Auge fassen. Primäre und secundäre Geschwülste wachsen nämlich ausser durch Vergrösserung der zunächst entstandenen Knoten sehr gern auch dadurch weiter, dass sie in die Lebervenen einerseits und in die Pfortaderäste andererseits einbrechen. Von der Wucherung in der Vene und von einer hier stattfindenden Ablösung von Geschwulstzellen hängt zum Theil die Metastasirung in die Lungen ab. Bei Aufschneiden der Venen sieht man gelegentlich, wie an dem vorliegenden Präparat, multiple kleinere und grössere Tumorknoten in das Lumen vorspringen. Meist erkennt man, dass sie aus Seitenästen hervorsprossen.

Das Wachsthum in der Pfortader kann bis zum Hauptstamm fortschreiten. Vor diesem aber und schon unterwegs kann ein Eindringen in andere Zweige vorkommen. Es ist aber ferner möglich, dass von den intravasculären Tumormassen sich Zellen ablösen und dass sie dann, wenn es im Hauptstamm geschieht, in der ganzen Leber verbreitet werden und neue Knoten erzeugen.

Weitaus am deutlichsten lassen sich diese Verhältnisse an den malignen Adenomen verfolgen. Ich zeige hierbei ein Präparat, in welchem der Hauptstamm der Pfortader durch eine braungrüne Tumormasse fast ganz verlegt ist. Die Geschwulst geht in gleicher Weise in die Aeste und auch in die stark ererweiterte Vena umbilicalis hinein. Es handelt sich ja um eine Lebercirrhose, bei der diese Vene die bekannte Delatation zeigt. Die Gefässe sind mit der Neubildung ganz ausgefüllt und durch sie stark erweitert. Man kann sie, zum Theil schon auf der Schnittfläche des Organes, zum grösseren Theile durch Aufschneiden der Kanäle bezw. Einführung von Sonden leicht bis in kleine subcapsuläre Gefässe verfolgen. Auf Schnitten, welche

den Hauptstamm der Pfortader nicht getroffen haben, treten die quer oder schräg durchschnittenen tumorerfüllten Gefässe scheinbar als isolirte selbständige Knoten hervor. Man ist dann versucht von einer Multiplicität der Neubildung zu sprechen. In der Leber ist keine über linsengrosse Geschwulst auffindbar, die nicht ohne Weiteres als Gefässquerschnitt aufgefasst werden müsste. Der Fall eignet sich deshalb so besonders gut weil die Neubildung noch keine sehr grosse Ausdehnung genommen hat. Der grösste Abschnitt des Lebergewebes ist noch frei von ihr.

In einem zweiten Falle ist das Organ weit ausgedehnter mit Tumormasse durchsetzt. Zahllose kleinere bis wallnussgrosse Knoten sind sichtbar und nehmen weit mehr als die Hälfte des Organes ein. Auch hier ist die Pfortader mit zahlreichen Aesten durch die Geschwulst ausgefüllt und die Querschnitte der Gefässe sehen aus wie isolirte runde Tumoren. Nicht bei allen Knoten kann man den Zusammenhang mit einer Pfortaderverzweigung nachweisen, aber wenn man sie aus der die meisten umgebenden deutlich hervortretenden Kapsel auslöst, und von deren Innenfläche die Geschwulstreste abspült, sieht man, dass es sich um eine glatte Fläche handelt, die durchaus einer Gefässwand entspricht. So macht man mit einander durch engere Theile communicirende, rosenkranzförmig an einander gereihte Höhlen sichtbar. Es handelt sich also um Tumoren, die innerhalb der Gefässe ungleichmässig mit knotigen Auftreibungen wachsen. Viele von ihnen mögen allerdings auch isolirt und auf die oben beschriebene Weise durch Einschleppung von Zellen aus dem Pfortadertumor entstanden sein. Dass die Grenze gegen das Lebergewebe nicht bei allen diesen Neubildungen gleich scharf ist, erklärt sich nicht daraus, dass die Gefässwand von dem Tumor, wie man mikroskopisch verfolgen kann, nach einiger Zeit durchwachsen wird, oder daraus, dass die Geschwulst in feinsten Zweigen entstand von vorneherein also nicht durch eine dickere Hülle abgesetzt war und so ohne Membran gegen die Umgebung vordrang.

So handelt es sich also in beiden Fällen nicht um eine primäre Multiplicität der Tumoren. Ich kann hinzufügen, dass ich auch früher schon in mehreren solchen Fällen genau dieselben Ergebnisse gewann. Daher unterliegt es für mich keinem Zweifel, dass die malignen Adenome nicht primär multiple Tumoren sind, sondern, dass von einer zuerst entstandenen Geschwulst eine secundäre Ausbreitung in die Leber erfolgt und dass die Vielheit der Neubildungen eine scheinbare ist, hervorgerufen durch das Wachsthum in der Pfortader und die quere Durchschneidung der Gefässe.

Aber aus diesem Resultat ergiebt sich ein anderes, welches sich am besten aus dem ersten Präparat ableiten lässt. Hier steckt nämlich die gesammte Geschwulstmasse, soweit sie auf der Schnittfläche deutlich knoten- oder knötchenförmig sichtbar ist, in den Lumina der Gefässe. Nur die am meisten peripher liegenden kleinsten offenbar jüngsten Wucherungen sind nicht mehr durch Gefässwände begrenzt. Sie stellen zwar auch verzweigte, d. h. jedenfalls von Gefässen ausgegangene Züge dar, aber sie haben deren Gebiet überschritten und dringen für sich gegen das Lebergewebe vor. Wenn man also die Neubildung aus den Gefässen herausnehmen könnte, würden nur noch relativ geringe Reste in der Leber zurückbleiben. Denken wir uns einige Monaten oder auch nur Wochen zurückversetzt, so würden die Tumormassen aussschliesslich die makroskopisch sichtbaren Gefässe eingenommen haben, ihre Ausdehnung wäre aber noch geringer gewesen, sie würden sich mehr noch in der Nähe des Ausgangspunktes der Neubildung befunden haben. Und gehen wir noch weiter zurück, so kommen wir an die Ursprungsstelle, die von Anfang an in naher Beziehung zu einer Verzweigung der Pfortader gestanden haben muss. Der eben sich entwickelnde kleine Tumor wächst sehr schnell in ein Gefäss hinein und breitet sich in ihm weiter aus. Daher finden wir gewöhnlich keinen grösseren Tumorknoten, der nothwendig als der primäre angesprochen werden müsste. Auch in den beiden heutigen Beobachtungen ist kein solcher vorhanden.

Wie nun die Neubildung zuerst entstand, darüber haben wir nur Vermuthungen. Auf histologischem Wege können wir das an vorliegenden und ähnlichen Objekten nicht mehr entscheiden. Alle Beziehungen zwischen Tumor und Leber, bezw. Bindegewebe, die wir in ihnen antreffen, sind secundärer Natur. Das wird leider immer noch vielfach übersehen. Ich stelle mir vor, dass eine durch die entzündliche Bindegewebewucherung zu Stande kommende Absprengung von Leberzellen oder Gallengangsepithelien die Grundlage des Tumors ist und muss nach den heutigen Darlegungen annehmen, dass dieser Vorgang in irgend einem nahen Zusammenhange mit den Pfortaderverzweigungen abläuft.

In derselben Sitzung sprach Herr Karl Schaum:

Über die Formeln für Oxydationselektroden und Oxydationsketten.

Während man ganz allgemein als Oxydations- resp. Reduktionsvorgänge alle diejenigen Prozesse auffassen kann, bei welchen elementare Stoffe oder einfache wie auch zusammengesetzte Jonen positive Ladungen aufnehmen resp. abgeben, bezeichnet man als Oxydations- resp. Reduktionsketten im engeren Sinne nur solche Kombinationen, bei welchen durch Ladungsänderung mehrwertiger Jonen oder auch durch Reaktion von Jonen mit den Jonen des Wassers positive Ladungen an eine oder an zwei unangreifbare Elektroden abgegeben oder diesen entnommen werden. Das Studium solcher Ketten ist von theoretischem wie auch von praktischem Interesse; denn einerseits führt die Anwendung der galvanischen Grundformeln auf diese Ketten zu interessanten Beziehungen, andererseits liefert die Bestimmung der absoluten Potentiale von Oxydations- und Reduktionselektroden eine wichtige Ergänzung der für die präparative wie für die analytische Chemie gleich bedeutsamen elektro-

chemischen Spannungsreihe; schliesslich ist eine genaue Kenntnis des Charakters der Oxydationsketten mit Rücksicht auf die in der Praxis eingebürgerten Vertreter derselben (Grove-, Bunsen-, Dun-Element etc.) von erheblichem Wert.

Im folgenden soll zunächst ein Überblick über die theoretische Behandlung der Oxydations- und Reduktionselektroden, sowie der mit Hilfe solcher Elektroden zusammengesetzter Ketten gegeben werden.

Ein etwas näheres Eingehen auf bekannte Verhältnisse erscheint sowohl im Interesse der Klarheit, wie auch mit Rücksicht auf den Umstand, dass einzelne der zu erwähnenden Beziehungen auch an angreifbaren Elektroden noch nicht geprüft worden sind, gerechtfertigt.

Einzelpotentiale von Oxydations- und Reduktionselektroden.

Bekanntlich lässt sich die an einer umkehrbaren Elektrode vom Potential π bei der absoluten Temperatur T geleistete elektrische Arbeit auf folgende drei Weisen ausdrücken:

$$wF\pi = j + wFT\frac{d\pi}{dT} \quad \ldots\ldots \quad (I)$$

$$wF\pi = RT\ln k\frac{c_1^{n_1}\, c_2^{n_2} \ldots}{C_1^{N_1}\, C_2^{N_2} \ldots} \quad \ldots\ldots \quad (II)$$

$$wF\pi = RT\ln\frac{P}{p} \quad \ldots\ldots \quad (III)$$

In diesen Gleichungen bedeuten:

w, j, k die Wertigkeit, die Wärmetönung, die Gleichgewichtskonstante der sich abspielenden Reaktion;

F die an einem Grammäquivalent haftende Elektrizitätsmenge (Faradaysche Konstante) = 96 540 Coul.;

R die Gaskonstante in elektrischen Einheiten;

c_1 .. resp. C_1 .. die molekularen Konzentrationen der verschwindenden resp. der entstehenden Stoffe;

n_1 .. resp. N_1 .. die Zahl der an der Reaktion beteiligten Molekeln des betreffenden Stoffes;

P der elektrolytische Lösungsdruck des verschwindenden Stoffes;

p der osmotische Druck der entstehenden Jonen.

Um die an einer bestimmten Elektrode mögliche Arbeitsleistung zu erhalten, muss natürlich j der Wärmetönung der freiwillig verlaufenden Reaktion entsprechen; ebenso müssen die Gleichungen (II) und (III) so aufgestellt werden, dass die logarithmischen Ausdrücke positiv sind, d. h. dem freiwillig verlaufenden Vorgang entsprechend.

Gleichung (I) ist für Oxydationselektroden von Wert, weil sie durch Bestimmung des Potentials und dessen Temperaturkoëffizienten die Wärmetönung der Ladungsaufnahme- resp. -abgabe von Jonen mit wechselnder Wertigkeit zu ermitteln gestattet. Einige weitere Beziehungen dieser Formel sollen später betrachtet werden.

Von besonderem Interesse für Oxydations- etc. Elektroden ist Gleichung (II). Bevor auf dieselbe näher eingegangen wird, mögen einige Bemerkungen über die Art des Zustandekommens einer Potentialdifferenz zwischen dem Oxydations- etc. Mittel und der unangreifbaren Elektrode Platz finden.

Die chemischen Gleichungen für Oxydations- und Reduktionsvorgänge zeigen, dass gewisse Oxydations- und Reduktionsmittel direkt durch Ladungsabgabe- resp. -aufnahme wirken, während andere der Beihilfe der Jonen des Wassers bedürfen.

An den Gleichungen

$$2(Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3Cl') + Sn^{\cdot\cdot} + 2Cl' \rightleftarrows 2(Fe^{\cdot\cdot} + 2Cl') + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4Cl'$$

$$2(CrO_4'' + 2H^{\cdot}) + 12(H^{\cdot} + OH') + 3(Sn^{\cdot\cdot} + 2Cl') \rightleftarrows 2(Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH') + 3(Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2Cl' + 2OH') + 8H_2O$$

die wir vereinfacht schreiben können

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

$$2\,CrO_4'' + 16\,H^{\cdot} + 3\,Sn^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 8\,H_2O$$

ersehen wir, dass z. B. Ferri- und Stannojonen zu den Agenzien erster Art, Chromationen dagegen zu denen zweiter Art gehören. Ferner erkennen wir, dass die Konzentration der $H^{\cdot}$- resp. OH'-Jonen nur die oxydierende resp. reduzierende Kraft der Agenzien der zweiten Art beeinflussen kann. Dementsprechend werden auch die Potentiale der Agenzien erster Art sich von der Konzentration der $H^{\cdot}$- resp. OH'-Jonen (abgesehen von der durch Beeinflussung der Hydrolyse bewirkten Änderung) unabhängig erweisen. Der bekannte Satz, dass die Potentiale und somit die chemische Wirksamkeit von Oxydationsmitteln durch Säure, von Reduktionsmitteln durch Alkali erhöht werde, hat also in erster Linie nur für die Agenzien zweiter Art Gültigkeit.

Die elektromotorische Wirksamkeit von Jonen, welche bei Oxydations- resp. Reduktionsvorgängen lediglich ihre Ladung vermindern resp. vermehren, also den Agenzien der ersten Art angehören, kann man auf Ladungsabgabe an die unangreifbare Elektrode, resp. auf Ladungsentnahme aus dieser zurückführen; die Ausbildung der Potentialdifferenzen in solchen Fällen würde demnach ein völliges Anologon zur Entstehung des Potentialsprungs an Kupfer- resp. Zinkelektroden bilden. Für einige derartige Fälle möge die Gleichung (II) aufgestellt werden:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + F;\; F\pi_1 = RT\ln k_1 \frac{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}{Fe^{\cdot\cdot}}$$

$$FeCy_6''' \rightleftarrows FeCy_6'''' + F;\; F\pi_2 = RT\ln k_2 \frac{FeCy_6'''}{FeCy_6''''}$$

$$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Sn^{\cdot\cdot} + 2\,F;\; 2\,F\pi_3 = RT\ln k_3 \frac{Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}{Sn^{\cdot\cdot}}$$

allgemein würden die Beziehungen lauten:

$$m(Ox) \rightleftarrows n(Re) + wF; \; wF\pi = RTln k \frac{(Ox)^m}{(Re)^n} . \quad \text{(IV)}$$

k_1, k_2, k_3 sind die elektrischen Gleichgewichtskonstanten der an den Elektroden sich abspielenden Vorgänge. Ist das Verhältnis $\frac{(Re)^n}{(Ox)^m} = k$, so herrscht an der Elektrode das Potential $\pi = 0$. Die Konstante k giebt also das Verhältnis des Entladungsbestrebens des verschwindenden Jons zu dem Ladungsbestreben des entstehenden Jons an.

Die Analogie der Gleichung (IV) mit Gleichung (III) ist augenfällig; ersetzen wir in der letzteren die Druckgrössen P und p durch die denselben proportionalen Konzentrationsgrössen C und c (so dass C die Konzentration der Jonen angiebt, bei welcher sie den osmotischeu Druck P ausüben würden), so erhalten wir, da bei einer bestimmten Temperatur $C = k$ ist:

$$wF\pi = RTln \frac{k}{c},$$

also eine der Gleichung (II) identische Formel, in welcher k ebenfalls die Bedeutung der „elektrischen Gleichgewichtskonstante" hat; ist $c = k$, so wird $\pi = 0$.

Wird in Gleichung

$$\frac{(Re)^n}{(Ox)^m} > k,$$

also auch $(Re)^n > k \, . \, (Ox)^m$, so erhält der Potentialsprung entgegengesetztes Vorzeichen, wie dies bei angreifbaren Elektroden im entsprechenden Fall ebenfalls geschieht. $k \, . \, (Ox)^m$, ist das völlige Analogon des Lösungsdruckes beispielsweise des Sauerstoffs, der ja auch von der Konzentration abhängt.

Wie bereits erwähnt, hängt sowohl die chemische Wirksamkeit als auch das Potential bei den Agenzien zweiter Art im Gegensatz zu den eben geschilderten Verhältnissen in hohem Grade von der Konzentration der $H^{\cdot}$- resp. OH'-Jonen ab. Betrachten wir die Vorgänge bei dem Übergang von Chromat-

in Chromijonen, so können wir, wenn wir den Prozess der Übersicht halber in die einzelnen Stadien aufgelöst denken, die Gleichungen aufstellen

$$CrO_4'' \rightarrow Cr + 4O'' + 6F \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4O'' + 3F;$$

da ferner die O''-Jonen sich mit den in jeder wässerigen Lösung vorhandenen $H^{\cdot}$-Jonen fast vollständig zu OH'-Jonen vereinigen, erhalten wir

$$CrO_4'' + 4H^{\cdot} \rightleftarrows Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4OH' + 3F;$$

Gleichung (II) würde demnach für eine Chromat-Elektrode lauten:

$$3F\pi = RT\ln k \frac{CrO_4'' \times H^{\cdot 4}}{Cr^{\cdot\cdot\cdot} \times OH'^4},$$

wofür wir unter Berücksichtigung der Beziehung

$$OH' \times H^{\cdot} = \varkappa$$

setzen können

$$3F\pi = RT\ln \frac{k}{\varkappa^4} \cdot \frac{CrO_4'' \times H^{\cdot 8}}{Cr^{\cdot\cdot\cdot}}$$

Dieselbe Formel konnten wir direkt aus der oben aufgestellten Gleichung

$$2CrO_4'' + 16H^{\cdot} + 3Sn^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3Sn^{\cdot\cdot} + 8H_2O$$

ableiten; die Änderungen, welche das Chromatjon betreffen, können wir schreiben

$$CrO_4'' + 8H^{\cdot} \rightleftarrows Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O + 3F,$$

also

$$3F\pi = RT\ln \chi \frac{CrO_4'' \times H^{\cdot 8}}{Cr^{\cdot\cdot\cdot}}.$$

Denkt man sich das Chromatjon zum Teil dissoziiert in 6-wertige Cr-Jonen und OH'-Jonen gemäss der Gleichung

$$CrO_4'' + 2H^{\cdot} + 2H_2O \rightleftarrows Cr^{\vdots\vdots\vdots} + 6OH'$$

so können wir den chemischen Vorgang ganz einfach schreiben

$$Cr^{:::} \rightleftarrows Cr^{\cdots} + 3\,F$$

also

$$3\,F\pi = RT\ln x \frac{Cr^{:::}}{Cr^{\cdots}},$$

da aber

$$\frac{CrO_4'' \times H^{\cdot 2}}{Cr^{:::} \times OH'^{6}} = \xi,$$

erhalten wir

$$3\,F\pi = RT\ln \frac{x}{\xi} \cdot \frac{CrO_4'' \times H^{\cdot 2}}{Cr^{\cdots} \times OH'^{6}},$$

und nach Einführung der Beziehung

$$OH' = \frac{\varkappa}{H^{\cdot}}$$

$$3\,F\pi = RT\ln \frac{x}{\xi \times \varkappa^{6}} \cdot \frac{CrO_4'' \times H^{\cdot 8}}{Cr^{\cdots}}.$$

Von diesen drei — prinzipiell natürlich nicht verschiedenen — Wegen zur Aufstellung der Gleichung (II) ist vielleicht der dritte insofern der anschaulichste, als er am leichtesten die Wertigkeit des Vorgangs zu erkennen gestattet; dagegen ist er der grösseren Zahl der anzusetzenden Gleichungen wegen der langwierigste.

Im folgenden seien noch die Gleichungen für einige Reaktionen aufgestellt:

$$MnO_4' + 4\,H^{\cdot} \leftrightarrows Mn^{\cdot\cdot} + 4\,OH' + 5\,F;$$

$$5\,F\pi = RT\ln \chi \frac{MnO_4'' \times H^{\cdot 8}}{Mn^{\cdot\cdot}}$$

$$SO_4'' + H^{\cdot} \rightleftarrows SO_3'' + OH' + 2\,F;$$

$$2\,F\pi = RT\ln \chi \frac{SO_4'' \times H^{\cdot 2}}{SO_3''}$$

allgemein würden die Gleichungen lauten:

$$n(Ox) + m H^{\cdot} \rightleftarrows n_1(Re) + m OH' + wF;$$

$$w F \pi = RT ln \chi \frac{(Ox)^n \times H^{\cdot 2m}}{(Re)^{n_1}} \quad . \quad . \quad . \quad \text{(IVa)}$$

χ hat die nämliche Bedeutung, wie k in der für Agenzien erster Art aufgestellten Formel; man sieht, dass letztere einen Spezialfall der Gleichung (IV) darstellt.

Man kann nun noch auf einem anderen etwas abweichenden Weg zu den Gleichungen (IV) resp. (IVa) gelangen. Die Oxydations- resp. Reduktionsmittel lassen sich nämlich als Stoffe auffassen, welche mit den Jonen des Wassers unter Bildung von Sauerstoff resp. Wasserstoff reagieren. Unangreifbare Elektroden, welche in Lösungen solcher Agenzien tauchen, werden daher mit Sauerstoff resp. Wasserstoff beladen, und repräsentieren dann Sauerstoff- resp. Wasserstoffelektroden, deren Potential unter sonst gleichem Umständen um so höher ist, mit je grösserem Druck die Gasentwicklung vor sich geht. Auf Grund dieser Betrachtung — welche sich auch auf angreifbare Elektroden übertragen lässt — kann man Oxydations- etc. Ketten als Knallgasketten resp. als Sauerstoff- (ev. Wasserstoff-) Konzentrationsketten auffassen.

Für eine Ferri-Ferrojonen-Elektrode kann man von diesem Gesichtspunkt aus folgende Beziehungen aufstellen:

$$4 Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 4 OH' \rightleftarrows 4 Fe^{\cdot\cdot} + O_2 + H_2O$$

$$\gamma = \frac{Fe^{\cdot\cdot\cdot 4} \times OH'^4}{Fe^{\cdot\cdot 4} \times O_2}$$

$$O_2 = \frac{Fe^{\cdot\cdot\cdot 4} \times OH'^4}{Fe^{\cdot\cdot 4} \times \gamma} = \frac{Fe^{\cdot\cdot\cdot 4} \times x^4}{Fe^{\cdot\cdot 4} \times H^{\cdot 4} \times \gamma}.$$

Die Sauerstoffbeladung der Elekrode würde also unter sonst gleichen Umständen um so geringer sein, je höher die Konzentration der $H^{\cdot}$-Jonen steigt; dass trotzdem das Potential der Oxydationsmittel mit zunehmendem Säuregehalt wächst, ist auf die damit verbundene starke Verminderung der OH'-Jonen

zurückzuführen, welche gemäss Gleichung (III) das Potential der Sauerstoffelektrode erhöht. Diese letztere Wirkung der $H^{\cdot}$-Jonen muss also die erstere erheblich überkompensieren.

Zu Gunsten dieser Betrachtungsweise spricht die Thatsache, dass einzelne kräftige Reduktionsmittel, wie Chromosalze, aus Wasser Wasserstoff entwickeln; andererseits erscheint es schwierig anzunehmen, dass z. B. Permanganatlösungen die unangreifbare Elektrode mit Sauerstoff von erheblich höherem Druck als 1 Atm. beladen sollen, was aus den Potentialen geschlossen werden müsste.

Wenn nun die Konzentration des Sauerstoffs in einer Ferri-Ferrojonen-Lösung gegeben ist durch die Gleichung

$$O_2 = \frac{Fe^{\cdots 4} \times OH'^4}{Fe^{\cdot\cdot 4} \times \gamma},$$

so folgt für das Potential der Sauerstoffelektrode, da ein O_2-Molekel vier OH'-Jonen liefert, die Formel:

$$4 F\pi = RT ln \frac{k_0}{\gamma} \cdot \frac{Fe^{\cdots 4} \times OH'^4}{Fe^{\cdot\cdot 4} \times OH'^4};$$

wir bekommen also die mit Gleichung IV identische Beziehung

$$F\pi = RT ln \frac{k_0}{\gamma} \cdot \frac{Fe^{\cdots}}{Fe^{\cdot\cdot}}.$$

Die Konzentration der OH'- resp. $H^{\cdot}$-Jonen kommt also bei Agenzien erster Art nicht in Betracht.

Die Entwicklung von Sauerstoff aus Wasser durch Chromat-Jonen würde nach folgender Gleichung verlaufen:

$$4(CrO_4'' + 2H^{\cdot}) + 24(H^{\cdot} + OH') \rightleftarrows$$
$$4(Cr^{\cdots} + 3OH') + 22H_2O + 3O_2$$

oder einfacher

$$4CrO_4'' + 32H^{\cdot} + 12OH' \rightleftarrows 4Cr^{\cdots} + 22H_2O + 3O_2$$

Es ist also:

$$\gamma = \frac{Cr\,O_4''^{\,4} \times H^{\cdot\,32} \times OH'^{\,12}}{Cr^{\cdots\,4} \times O_2{}^3}$$

$$O_2 = \sqrt[3]{\frac{Cr\,O_4''^{\,4} \times H^{\cdot\,32} \times OH'^{\,12}}{Cr^{\cdots\,4} \times \gamma}}$$

$$4\,F\pi = RT\,ln\,k_0 \sqrt[3]{\frac{Cr\,O_4''^{\,4} \times H^{\cdot\,32} \times OH'^{\,12}}{Cr^{\cdots\,4} \times \gamma \times OH'^{\,12}}}$$

$$3\,F\pi = RT\,ln\,\frac{k_0}{\sqrt[4]{\gamma}} \cdot \frac{Cr\,O_4'' \times H^{\cdot\,8}}{Cr^{\cdots}}$$

Die Auffassung der Oxydations- resp. Reduktionselektroden als Sauerstoff- resp. Wasserstoffelekroden führt also zu dem nämlichen Endresultat, wie die oben gegebene Ableitung.

Die elektromotorische Kraft von Oxydations- und Reduktionsketten.

Wollen wir die elektromotorische Kraft einer Kette als algebraische Summe der einzelnen Potentialsprünge ausdrücken (wobei von der Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten abgesehen werden soll), so haben wir die auf den rechten Seiten der Gleichungen I – III stehenden Ausdrücke, wenn beide Potentialsprünge entgegengesetztes Vorzeichen haben, zu addieren, wenn sie dagegen dasselbe Vorzeichen haben, zu subtrahieren. Im ersteren Falle wird die elektromotorische Kraft der Kette $\Pi = \pi + \pi_1$, im letzteren Falle $= \pi - \pi_1$. Das Vorzeichen des Einzelpotentials hängt naturgemäss davon ab, ob einerseits der freiwillig verlaufende Vorgang in Ladung oder in Entladung von Jonen besteht und andererseits, ob diese Jonen Kationen oder Anionen sind. Natürlich müssen die Gleichungen zuvor auf gleiche Wertigkeit gebracht, d. h. für den Durchgang gleicher Elektrizitätsmengen an beiden Elektroden aufgestellt werden.

Es ergeben sich für galvanische Ketten nach dem Gesagten also die Ausdrücke:

$$w w_1 F \Pi = w_1 j - w j_1 + w w_1 F T \left(\frac{d\pi}{dT} - \frac{d\pi_1}{dT}\right) \quad . \; . \; . \quad \text{(Ia)}$$

$$w w_1 F \Pi = RT ln \frac{k^{w_1}}{k_1^{w}} \left(\frac{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots}{C_1^{N_1} C_2^{N_2} \ldots}\right)^{w_1} \left(\frac{C'^{N'_1}_1 C'^{N'_2}_2 \ldots}{c'^{n'_1}_1 c'^{n'_2}_2 \ldots}\right)^{w} \quad . \quad \text{(IIa)}$$

$$w w_1 F \Pi = RT ln \left(\frac{P}{p}\right)^{w_1} \left(\frac{p_1}{P_1}\right)^{w} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{(IIIa)}$$

Die Gleichungen (Ia) und (IIa) lassen sich bekanntlich auch ohne vorherige Aufstellung der Formeln für die einzelnen Elektroden ableiten. Ebenso sind einige Spezialfälle der Gleichung (IIIa) leicht durch osmotische Betrachtungen zu erhalten, z. B. die Formeln für Konzentrationsketten. Auch mit Hilfe von Oxydations- und Reduktionsmitteln lassen sich, wie ich früher gezeigt habe, Konzentrationsketten herstellen, wenn nämlich zwei unangreifbare Elektroden in verschieden konzentrierte Gemische eines Oxydationsmittels und dem aus diesem entstehenden Reduktionsmittel eintauchen. Aus Gleichung (II) ergiebt sich die allgemeine Beziehung

$$W F \Pi = RT ln \frac{(Ox)^m \times (Re)'^n \times H^{\cdot p}}{(Re)^n \times (Ox)'^m \times H'^{\cdot p}} \quad . \quad \text{(V)}$$

wenn (Ox) resp. $(Ox)'$ etc. die Konzentrationen an der einen resp. an der anderen Elektrode bedeuten. Für Agenzien erster Art fällt die Wasserstoffjonen-Konzentration heraus, und es folgt eine einfachere Gleichung, welche ich auch auf osmotischem Wege abgeleitet habe.

Ist bei Anwendung von Agenzien zweiter Art nur die Wasserstoffjonen-Konzentration an beiden Elektroden verschieden, so wird

$$W F \Pi = p RT ln \frac{H^{\cdot}}{H'^{\cdot}} .$$

Alle diese Beziehungen lassen sich übrigens auch mit Hilfe der Gleichung (IIa) ableiten, wenn man dieselbe für die Reaktion

$$m(Ox) + q(Re)_1 + pH^{\cdot} \rightleftarrows n(Re) + r(Ox)_1 + s\,H_2O$$

in der Form

$$WF\Pi = RTln\,K\frac{(Re)_1{}^q}{(Ox)_1{}^r} + RTln\frac{(Ox)^m \times H^{\cdot p}}{(Re)^n}$$

schreibt. K bedeutet die Gleichgewichtskonstante der stromliefernden Reaktion; die Beziehung $K = \frac{k^{w_1}}{k_1{}^w}$ lässt die grosse Wichtigkeit der Feststellung elektrischer Gleichgewichtskonstanten erkennen. Berechnet man das Konzentrationsverhältnis für (Ox), (Re) und $H^{\cdot}$ an der einen Elektrode für den Fall, dass an dieser das Potential $\pi = 0$ ist, also π gleich dem Potentialsprung an der anderen Elektrode wird, so ergiebt sich die elektrische Gleichgewichtskonstante aus der alsdann notwendigen Beziehung

$$k^{w_1} = \frac{(Re)^n}{(Ox)^m \times H^{\cdot p}}.$$

Die Anwendung der Gleichung (I) auf Oxydations- etc. -Elektroden ist zunächst für die Thermochemie von Wichtigkeit, insofern sich die Wärmetönung der Ladungsvermehrung resp. -verminderung von Jonen erster Art, sowie die Reaktionswärme der Jonen zweiter Art ergiebt. Ferner werden sich einzelne interessante Beziehungen aus der Thermodynamik der Elemente, welche bei angreifbaren Elektroden geprüft sind, auch an unangreifbaren Elektroden realisieren lassen.

Die fünf Möglichkeiten der Beziehung zwischen der elektrischen Arbeit $wF\pi$ also auch der osmotischen Arbeit $RTln\frac{C}{c}$ einerseits, sowie der Reaktionswärme j und der von der Elektrode aus der Umgebung aufgenommenen resp. an diese abgegebenen Wärmemenge $q = wFT\frac{d\pi}{dT}$ andererseits:

$$
\begin{array}{rll}
 & j - q & (1) \\
 & j & (2) \\
wF\pi = & j + q & (3) \\
 & q & (4) \\
 & q - j & (5)
\end{array}
$$

werden sich an Oxydations- etc. -Elektroden alle realisieren lassen. Besonderes Interesse verdienen die Fälle (2), (4) und (5). Im Fall (2) reicht die Reaktionswärme gerade aus zur Leistung der osmotischen Arbeit, der Temperaturkoëffizient $\frac{d\pi}{dT}$ ist demnach gleich 0.

Im Fall (4) wird die osmotische Arbeit lediglich auf Kosten der Wärme der Umgebung geleistet; die Reaktionswärme ist 0; $\frac{d\pi}{dT}$ wird gleich $\frac{\pi_0}{273}$, wenn π_0 das Potential bei 0^0 bedeutet; das Potential ist also proportional der absoluten Temperatur.

Im Fall (5) hat die Reaktionswärme des freiwillig verlaufenden Vorganges negatives Vorzeichen; ausser der zur Leistung der osmotischen Arbeit nötigen Wärmemenge wird also noch die zum Reaktionsvorgang erforderliche Quantität aus der Umgebung aufgenommen; $\frac{d\pi}{dT}$ ist $> \frac{\pi_0}{273}$

Ganz analoge Beziehungen, wie für einzelne Elektroden, erhalten wir für galvanische Elemente. Wir können Gleichung (Ia) zusammenziehen zu dem Ausdruck

$$WF\Pi = Q + WFT\frac{d\Pi}{dT}$$

in welchem Q die Wärmetönung der stromliefernden Reaktion bedeutet.

Der Fall (2) wäre für eine Kette folgendermassen zu formulieren:

$$WF\Pi = Q,$$

und kann offenbar auf zwei verschiedene Weisen zu Stande kommen:

1) Der für eine einzelne Elektrode diskutierte Fall (2) kann für beide Elektroden der Kette vorliegen, sodass $wF\pi = j$ und $w_1 F\pi_1 = j_1$, mithin $WF\Pi = Q$ wird. $\frac{d\Pi}{dT}$ muss alsdann gleich 0 sein.

2) Wenn für die beiden Elektroden die Beziehung

$$j - RT\ln k \frac{c}{C} = -Rj_1 + T\ln k_1 \frac{c_1}{C_1}$$

oder eine analoge besteht, d. h. der Wärmeüberschuss an einer Elektrode grade den Wärmemangel an der anderen deckt. Die Temperatur-Koëffizienten an beiden Elektroden sind alsdann gleich und gleichgerichtet; eine graphische Darstellung, in welcher man das Potential der Flüssigkeit $= 0$ setzt, lässt die Verhältnisse am besten überblicken. Auch in diesem Fall wird $WF\Pi = Q$ und $\frac{d\Pi}{dT} = 0$.

Der Fall (4), dessen Ausdruck

$$WF\Pi = q = WFT\frac{d\Pi}{dT}$$

lautet, kann ebenfalls auf zwei verschiedene Weisen erhalten werden.

1) Man kombiniert zwei Elektroden, an welchen die Reaktionswärme $= 0$ ist, dann wird $\frac{d\Pi}{dT} = \frac{\Pi_0}{273}$.

2) Gilt für die Wärmetönungen an den einzelnen Elektroden die Beziehung

$$w_1 j = w j_1,$$

so wird ebenfalls $Q = 0$, insbesondere ist dies der Fall bei Konzentrationsketten, wenn die Konzentrationen derartig gewählt werden, dass die beiden Lösungen beim Mischen keine Wärmetönung geben. Auch in diesem Fall zeigt die Anwendung der Gleichung (Ia), dass

$$\frac{d\Pi}{dT} = \frac{\Pi_0}{273}$$

wird.

Für den Temperaturkoëffizienten der Gleichgewichtskonstanten besteht die höchst wichtige Bezeichnung

$$\frac{d\,ln\,k}{dT} = -\frac{Q}{RT^2},$$

welche durch Integration den Ausdruck

$$ln\,k_2 - ln\,k_1 = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad . \; . \; . \; . \quad \text{(VI)}$$

ergiebt, also die Wärmetönung aus zwei für verschiedene Temperaturen zu ermittelten Gleichgewichtskonstanten resp. aus einer Konstanten und der Wärmetönung die Konstante für eine andere Temperatur zu berechnen gestattet.

Experimentelle Prüfung einzelner Formeln.

In Gemeinschaft mit Herrn R. von der Linde habe ich einige der oben mitgeteilten Formeln experimentell geprüft.

Zunächst haben wir die Ferri-Ferrocyan-Elektrode untersucht; in der folgenden Tabelle sind die für verschiedene Mischungsverhältnisse von Ferricyankalium und Ferrocyannatrium beobachteten Potentiale, sowie die daraus sich berechnenden elektrischen Gleichgewichtskonstanten k (angegeben in der Form des dekadischen Logarithmus) verzeichnet:

		bei 25°		bei 50°	
	% $Fe\,Cy'''$	π	log k	π	log k
I.	99,3	0,830	11,90	—	—
II.	98,6	0,813	11,90	—	—
III.	97,0	0,790	11,80	0,779	12,72
IV.	96,2	0,779	11,78	—	—
V.	94,1	0,763	11,70	0,752	12,59
VI.	92,2	0,755	11,71	—	—
VII.	89,6	0,745	11,68	0,733	12,52
VIII.	85,7	0,734	11,64	—	—
IX.	82,6	0,727	11,62	0,713	12,41
X.	76,4	0,717	11,63	—	—
XI.	67,6	0,703	11,58	0,681	12,18
XII.	60,8	0,695	11,57	—	—
XIII.	53,0	0,687	11,58	0,666	12,17

		bei 25°.		bei 50°	
	% $Fe\,Cy'''$	π	log k	π	log k
XIV.	44,9	0,678	11,57	—	—
XV.	37,6	0,670	11,56	0,647	12,09
XVI.	27,6	0,657	11,54	—	—
XVII.	20,7	0,650	11,58	0,619	11,94
XVIII.	17,0	0,639	11,51	—	—
XIX.	12,3	0,639	11,50	0,601	11,88
XX.	9,2	0,619	11,47	—	—
XXI.	6,9	0,610	11,45	0,584	11,84
XXII.	4,4	0,597	11,44	—	—
XXIII.	3,0	0,593	11,55	—	—
XXIV.	1,6	0,581	11,63	0,557	12,02
XXV.	0,8	0,574	11,82	—	—

Die elektrischen Gleichgewichtskonstanten stimmen also für die Beobachtungen bei 25° sehr gut für die bei 50° ausgeführten befriedigend überein.

Berechnet man bie Reaktionswärme des Vorgangs

$$Fe\,Cy''' \rightleftarrows Fe\,Cy'''' + F,$$

so erhält man dieselbe nach der Formel I zu 38415 cal., nach der Formel VI zu 42639 cal.

In analoger Weise ergeben sich für die Reaktion

$$Hg + Cl' + Fe\,Cy''' \rightleftarrows Hg\,Cl\ (\text{fest}) + FeCy''''$$

die Gleichgewichtskonstanten K (im Mittel):

für 25°: $10^{1,24}$, für 50°: $10^{0.54}$.

Die Reaktionswärme Q erfolgt nach den obigen Formeln zu 57199 cal. resp. 51465 cal.

Die Anwendung der Formel V ergab folgende Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung:

	bei 25°	
Elektrodenkombination:	Beob.	Ber.
III—XVI.	0,123	0,118
XII—XXIV.	0,114	0,118
XI—XXIII.	0,110	0,109
VII—XVII.	0,095	0,089
XIII—XXI.	0,077	0,070

Elektrodenkombination:	bei 50° Beob.	Ber.
XIII—XXIV.	0,109	0,119
XI—XXI.	0,097	0,093
XIII—XXI.	0,082	0,076
IX—XV.	0,066	0,057

Während sich demnach die Ferri-Ferrocyanelektrode als praktisch umkehrbar erwiesen hat, liessen unsere Versuche an Sulfit-Sulfatelektroden keine praktische Umkehrbarkeit erkennen, auch gelang es nicht, eine solche durch Zusatz von Benzylalkohol zu erreichen, was nach unseren ersten Versuchen der Fall zu sein schien.

Im Anschluss an den Vortrag des Herrn K. Schaum machte Herr F. Richarz eine Mittteilung über die theoretische Begründung der Anwendung der Gasgesetze auf den Zustand eines Salzes in verdünnter Lösung, welche von van t'Hoff durch Benutzung halbdurchlässiger Membrane zuerst gegegeben wurde. Ohne letztere kann jene Analogie bewiesen werden, wenn man ausgeht von dem Helmholtzschen Ausdruck für die freie Energie einer Lösung, und mit diesem combiniert den Wert für die in demjenigen Falle gewinnbare Arbeitsleistung, dass wie bei van t'Hoff der gelöste Stoff ein absorbiertes Gas ist, und Concentrationsunterschiede in umkehrbarer Weise ausgeglichen werden. Der Beweis soll als „Anm. d. Herausgebers“ in den demnächst erscheinenden Vorlesungen von Helmholtz über die Theorie der Wärme mitgeteilt werden.

In der anschliessenden Geschäftssitzung wurde der Privatdocent der Chirurgie Herr Dr. med. Walther Wendel durch vorschriftsmässige Kugelung zum ausserordentlichen Mitglied der Gesellschaft gewählt.

Aufgelegte Schriften:

Bulletin of the New York public library. Vol. V. Nr. 12. Dezember 1901.
Flora zu Dresden. Sitzungsberichte u. Abhandlungen. 5. Jhrg. der neuen Folge. 1900—01.
Leopoldina. Heft 37. Nr. 12.
Report of the eighth meeting of the australasian association for the advancement of science held at Melbourne, Victoria. 1900, edited by T. S. Hall, M. A. Melbourne 1901.
Rovartani Lapok VIII. Kötet. 1901. Dezember. 10. Füzet. IX. Kötet. 1902. Januar 1. Füzet.
12. Jahresbericht des Vereins für Naturwissenschaft zu Braunschweig für das Vereinsjahr 1899/1900 und 1900/1901.
Communicaciones del museo nacional de Buenos Aires. Tomo I Nr. 10. 6. Decembre 1901.
The American naturalist. Vol. 36. Nr. 421. January 1902.
Atti della Reale Accademia dei Lincei, 1901. Ser. 5. Rendiconti. Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali. 15. Dezember 1901. Vol. X, Fasc. 12. Vol. XI, Fasc. 1 und 2 (2 Hefte).
Zeitschrift für Naturwissenschaft. 74. Bd. 3. u. 4. Heft. Dezember 1901.
Oefversigt of finska vetenskaps-societatens förhandlinger. Bd. 43. 1900—01. Helsingfors 1901.
Acta societatis pro fauna et flora fennica. Volumen vicesimum. Helsingfors 1901.
Meddelanden of societas pro fauna et flora fennica. Tjugondesjunde Häftet 1900—1901. Helsingfors 1901.
Rendiconto dell' accademia delle scienze fisiche e matematiche (sezione della società reale di Napoli). Ser. 3. Vol. VII. Fasc. 12. Dezember 1901. Neapel 1901.
Report of the superintendent of the United States naval Observatory for the fiscal yearending. June 30, 1901. Washington 1901.
Verhandlungen der Berliner Medizinischen Gesellschaft in dem Gesellschaftsjahre 1901. Bd. 22. Berlin 1902.
Entomologisk tidskrift. Stockholm. Jahrg. 22. Heft 1—4. (3 Hefte) 1901.

Ausgegeben am 26. Februar 1902.

Sitzungsberichte

der Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften

zu

Marburg.

Nro. 3 **März** **1902**

Die ordentliche Sitzung vom 12. März 1902 wurde von dem Vorsitzenden Herrn M. Bauer eröffnet mit dem nachfolgenden Gedenkwort an

Heinrich Lahs.†

Ehe wir in unsere Verhandlungen eintreten, ist es meine traurige Pflicht, Sie an einen schweren Verlust zu erinnern, den die Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften seit unserem letzten Zusammensein erlitten hat. Am 20. Februar d. J., Abends 7 Uhr, entschlief sanft nach langem Leiden an einer Herzkrankheit unser verehrter College Heinrich Lahs. Wir betrauern in ihm eines der ältesten Mitglieder unserer Gesellschaft, der er seit dem 16. Februar 1870 als ausserordentliches, seit dem 13. Januar 1875 als ordentliches Mitglied angehörte. Geboren am 25. Juni 1838 zu Puttlitz in der Priegnitz, sudierte er Medizin in Berlin, Würzburg und Greifswald. Er wurde 1864 praktischer Arzt, 1869 Assistent an der hiesigen Frauenklinik und im gleichen Jahre Privatdozent der Geburtskunde an der Universität. 1873 wurde er zum ausserordentlichen Professor befördert. In dieser Stellung hat er bis zu seiner schweren Erkrankung gewirkt und daneben eine umfangreiche praktische und wissenschaftliche

Thätigkeit ausgeübt. Von der letzteren legen auch die Abhandlungen und Sitzungsberichte unserer Gesellschaft ein bleibendes Zeugniss ab. Ein treues Andenken wird ihm auch in unserer Mitte gewahrt bleiben, besonders bei denen, die ihm im Leben näher treten konnten. Ich fordere Sie auf, sich zu Ehren des Verstorbenen von Ihren Sitzen zu erheben!

In derselben Sitzung hielt Herr J. Gadamer den angekündigten Vortrag über:

Die Constitution des Berberins.

Das Alkaloïd Berberin, dem man bisher die empirische Formel $C_{20}H_{17}NO_4$ zuerteilte, hat infolge seiner auffälligen Eigenschaften das Material zu zahlreichen Untersuchungen gegeben. Einen Einblick in die Constitution der Base haben die Arbeiten von E. Schmidt und seinen Schülern und, gewissermassen abschliessend, von Perkin jun. gestattet. Danach soll das Berberin eine tertiäre Base sein und die Constitutionsformel (Perkin)

CH_2—O
| C
CH_3 O C CH
O
C C C CH $= C_{20}H_{17}NO_4$
CH_3OC C N C
HC C CH_2
CH C CH CH_2

besitzen. Die tertiäre Basennatur galt durch die Addition von Jodalkyl, die Constitution durch die Oxydationsprodukte für bewiesen. Aus letzteren schliesst Perkin mit Recht, dass in dem Berberin die beiden Gruppen

OCH_3 / C / CH_3OC — C — C / HC — C — C / CH

und

O —— CH_2 / C / C — C — C—O / — N — CH_2CH_2C — CH / CH

enthalten sein müssen. Die von **Weidel** bei der Oxydation mit Salpetersäure erhaltene, von **Fürth** und **Mayer** als α-, β'-, γ-Pyridinintricarbonsäure erkannte Berberonsäure setzt die Gruppe

C / C — C — C — C / C — C — N / C

voraus. Selbige ist in den beiden obigen Gruppen nicht vorhanden, es muss also noch ein weiterer Ring in dem Berberin enthalten sein. Unter Berücksichtigung der im Berberin vorhandenen 20 Kohlenstoffatome und der Thatsache, dass die beiden Perkin'schen Gruppen zusammen ebenfalls 20 Kohlenstoffatome enthalten, müssen daher die zur Berberonsäure gehörigen Kohlenstoffatome bereits in den Perkin'schen Gruppen inbegriffen sein. Es ergiebt sich dann unschwer folgende Configuration:

CH_2—O / O / C / C — CH / CH_3 / O / C / C / C C / CH / CH_3OC — 3 — C / HC — 1 — 2 — N — CH_2 / CH / C / CH_2

$$= C_{20}H_{16}NO_4$$

Das zur Berberinformel $C_{20}H_{17}NO_4$ noch fehlende H-Atom kann nur an den mit 1 und 2 bezeichneten Kohlenstoffatome

stehen und es ergeben sich dann für das Berberin folgende 2 Formen:

I. CH oder II. CH

Perkin hat der ersteren mit der „anthrazenartigen" Bindung den Vorzug gegeben. Ich habe jedoch bereits in einer im Archiv der Pharmacie 1901, 648—663 veröffentlichten Abhandlung bewiesen, dass keine der beiden Formeln richtig sein kann, da jede derselben ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, das Berberin aber inactiv ist. Ich habe ferner in der gleichen Abhandlung die Vermutung ausgesprochen, dass das Berberin überhaupt keine tertiäre Base, sondern eine quaternäre sein möchte. Die dieser Annahme scheinbar entgegenstehende Fähigkeit des freien Berberins, mit Jodalkyl Additionsprodukte zu liefern, habe ich unter Hinweis auf die analogen Chloroform- und Aceton-Verbindungen des Berberins erklärt und die quaternäre Natur durch die Widerstandsfähigkeit der Berberinsalze gegen Alkalien und die bisher übersehene starke Alkalescenz des freien Berberins wahrscheinlich gemacht. Ich habe infolgedessen dem freien Berberin und seinen Salzen folgende Formel zugesprochen:

CH CH N OH $= C_{20}H_{19}NO_5$ und CH CH N Cl

Berberin. Berberinchlorid.

Diese Formel entspricht allen Oxydationsprodukten des Berberins, aber auch der optischen Inactivität; denn es ist kein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden.

Inzwischen haben meine Vermutungen experimentelle Bestätigung gefunden.

Versetzt man saures Berberinsulfat mit der zur Abspaltung der Schwefelsäure notwendigen Menge Baryumhydroxyd, so erhält man eine intensiv dunkelbraunrote Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction. Giebt man alsdann nach dem Filtrieren dazu noch Natronlauge, so entsteht ein hellgefärbter Niederschlag, der sich beim Schütteln mit Aether oder mit Benzol mit Leichtigkeit in diesen Solventien auflöst. Die Lösung in Aether ist nur hellgelb gefärbt, und nach kurzer Zeit krystallisiert daraus ein citronengelber Körper vom Schmelzpunkt 142—144⁰ und der Zusammensetzung $C_{20}H_{19}NO_5$. Derselbe ist nicht identisch mit dem Berberin, welches durch Baryumhydroxyd aus seinem Sulfat in wässriger Lösung mit dunkelbraunroter Farbe erhalten wird; denn er ist in Wasser unlöslich; erst bei längerer Berührung mit demselben, oder beim Erwärmen damit geht er unter dem Auftreten stark alkalischer Reaction und intensivster Gelbbraunfärbung in diese Modification über.

Das freie Berberin ist also in zwei verschiedenen Formen erhältlich:

1. Eine in Wasser leicht lösliche, in Aether und Benzol so gut wie unlösliche, von stark alkalischer Reaction, die Ammoniumbase von der oben mitgeteilten Formel. Sie soll als Berberiniumhydroxyd bezeichnet werden.

2. Eine in Wasser unlösliche, in Aether und Benzol (etc.) leicht lösliche Form, von geringer Alkalescenz, welche mit Rücksicht auf ihren Aldehydcharakter Berberinal genannt werden soll.

Beide Formeln geben mit Säuren dieselben Salze.

Auf das Berberinal soll noch etwas näher eingegangen werden. Die Bildung desselben ist in gleicher Weise zu erklären, wie die des Cotarnins, eines Spaltungsproduktes des Narcotins, aus seinen Salzen:

CH SO₄H Berberinsulfat. ⇄ CH OH Berberiniumhydroxyd. ⇄ CH=O HN Berberinal.

Der Unterschied besteht nur darin, dass beim Berberin die quaternäre Base existenzfähig ist — wenigstens in Lösung —, während vom Cotarnin nur die Aldehydform bekannt ist. Das Berberinal von der Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ würde also eine sekundäre Base mit Aldehydcharakter sein. Beim Cotarnin, ebenfalls einer sekundären Base mit Aldehydcharakter, liess sich sowohl die Imidgruppe durch Alkylierung, als auch die Aldehydgruppe durch Oximierung nachweisen. Nicht so leicht ist dies beim Berberinal. Dasselbe neigt so sehr zur Rückbildung von Berberiniumhydroxyd, dass die gebräuchlichen Methoden bisher im Stiche gelassen haben. Der Beweis für die angeführte Constitution hat sich jedoch auf anderem Wege erbringen lassen.

Wird nämlich der durch überschüssige Natronlauge erzeugte Niederschlag von Berberinal mit conc. Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, so schmilzt derselbe erst allmählich zusammen, um dann wieder fest zu werden. Behandelt man dann das Reactionsprodukt mit verdünnter Säure, so geht ein Teil in Lösung, während ein andrer ungelöst bleibt. Letzterer besteht aus Oxyberberin vom Schmelzpunkt 198—199°, welches Perkin in sehr kleiner Menge bei der Oxydation des Berberins erhalten hat, während der erstere Dihydroberberin in der Form des entsprechenden Salzes vorstellt. Die Reaction gleicht der Ueberführung des Hydrastinins in Oxy- und Hydrohydrastinin unter gleichen Bedingungen und entspricht dem Verhalten der aromatischen Aldehyde gegen Alkalien. Sie kann durch folgendes Schema illustriert werden:

2 HN CH ‖ O + H_2O

H OH N CH_2

Dihydroberberin.

H OH N C ‖ O

Oxyberberin.

Die Eigenschaften des Oxyberberins sind durch Perkin bereits beschrieben: es besitzt kaum basische Eigenschaften.

Das Dihydroberberin ist eine sehr schön krystallisierende, gelbgefärbte Base, Schmelzpunkt = ca. 162—164°, deren Hydrochlorid dem Berberinchlorid ähnlich krystallisiert. Aus seinen Salzen wird es durch Ammoniak als äusserst fein verteilter, nicht absetzender Niederschlag abgeschieden, der — frisch gefällt — leicht in Aether übergeht. Aus letzterem krystallisiert die Base sehr rasch aus.

Das Dihydroberberin ist insofern sehr unbeständig, als es durch den Sauerstoff der Luft, namentlich als freie Base, mit Leichtigkeit in Berberin übergeführt wird.

Die Spaltung des Berberinals in Oxy- und Hydroberberin beweist die aufgestellte Constitutionsformel so unzweifelhaft, dass weitere Beweismittel kaum erforderlich sind. Indessen sollen die Untersuchungen fortgesetzt werden.

Hierauf hielt Herr M. Bauer seinen angekündigten Vortrag:

Ueber Laterit.

In der Sitzung unserer Gesellschaft vom 8. Dezember 1897 habe ich über Untersuchungen berichtet, die ich an dem

Laterit von den Seyschellen angestellt hatte und die namentlich darauf ausgingen, die bis dahin noch ganz unbekannte chemische Zusammensetzung dieses über so weite Strecken verbreiteten Gesteinsverwitterungsprodukts zu ermitteln. Zur Analyse gelangte ein aus Granit hervorgegangener Granitlaterit, sowie ein Dioritlaterit, der sich durch Zersetzung des Diorits gebildet hatte. Beide Laterite waren noch in Verbindung mit dem ursprünglichen Gestein und hatte dessen Struktur vollkommen bewahrt. Sie zeigten so, dass sie von ihrer primären Lagerstätte gewonnen worden waren. Die Substanz lag somit in ihrer verhältnissmässigen Reinheit vor. Sie war noch nicht durch den Schlemmprozess im fliessenden Wasser fortbewegt und noch nicht mit anderen Substanzen vermischt und verunreinigt, wie es wohl bei dem meisten Laterit der Fall sein wird. Es stellte sich dabei heraus, dass der Granitlaterit und der Dioritlaterit gleich zusammengesetzt sind und dass sie beide in der Hauptsache ein Aluminiumhydroxyd von der Zusammensetzung des Hydrargillits ($3 H_2O \cdot Al_2O_3 = H_6Al_2O_6$) darstellen. Darnach besteht die grösste Uebereinstimmung mit dem durch Zersetzung des Basalts im Vogelsberg, Westerwald, der Auvergne etc. entstandenen Bauxits. Hier gehen nicht nur die den Basalt zusammensetzenden Mineralien ohne dass die Gesteinsstruktur dabei im Mindesten verändert wird in Hydrargillit über, sondern es bildet sich auch dasselbe Mineral auf Spalten in dem zersetzten Gestein in Form aufgewachsener Kryställchen, die deutlich die Form des Hydrargillits erkennen lassen.

Es besteht nunmehr die Aufgabe, zu untersuchen, ob auch der Laterit anderer Gegenden in derselben Weise zusammengesetzt ist. Untersuchungen hierüber liegen noch nicht vor, vielleicht z. Th. deswegen, weil es aus den eben angedeuteten Gründen schwierig ist, geeignetes reines Material zu beschaffen. In der letzten Zeit wurden aber von Hugo Warth (Centralblatt für Mineralogie etc. 1902, pg. 176) einige Mittheilungen veröffentlicht, die darauf hindeuten, dass auch in dem indischen Lateritgebiet zum Mindesten stellenweise der Laterit mit Hydrar-

gillit in reichlicher Menge in Verbindung steht. Im Palni-Gebirge bei Kodikanal in der Präsidentschaft Madras wurden bei Baumpflanzungen unmittelbar unter dar Humusschicht über dem anstehenden Gestein auf grössere Erstreckung hin weisse Knollen ausgegraben, die offenbar ein bei der Verwitterung des Gesteins entstandenes Zersetzungsprodukt desselben darstellen. Dieses Gestein ist ein Pyroxen- und zwar ein Enstatit- oder Hypersthengranit, ein sog. Charnokit. Die weissen Knollen haben sich bei der Untersuchung als verhältnissmässig sehr reiner Hydrargillit erwiesen. Leider ist nichts näheres mitgetheilt über die Verbindung der Hydrargillitknollen mit dem Laterit. Dass aber zwischen beiden irgend eine Beziehung stattfindet, kann wohl nicht bezweifelt werden. Jedenfalls geht aber aus den Untersuchungen des Dr. H. Warth hervor, dass sich bei der Zersetzung des granitischen Gesteins bei Kodikanal ebenso Hydrargillit gebildet hat, wie bei der Zersetzung des Granits nnd Diorits auf den Seyschellen zu Laterit und besonders wie bei der Verwitterung des Basalts zu Bauxit. Die Knollen entsprechen wohl den an der Oberfläche und auf Klüften des letzteren neugebildeten Kryställchen von Hydrargillit. Zu Hydrargillit umgewandeltes Gestein sind sie nicht, wie die mikroskopische Untersuchung und der dabei festgestellte Mangel jeder Gesteinsstruktur gezeigt hat.

Neben dem oberflächlich liegenden Hydrargillitknollen kommen an derselben Stelle mehr im Innern des zersetzten Eruptivgesteins andere weisse Knollen vor, die den besprochenen sehr ähnlich sind, aber bei der Analyse die Zusammensetzung des Kaolins ergeben haben. Bei der Verwitterung des ursprünglichen Gesteins hat sich also neben dem Aluminiumhydroxyd auch das gewöhnliche Aluminiumhydrosilikat gebildet. Dies ist ganz ähnlich wie bei der Basaltzersetzung im Vogelsberg etc., wo dieses Gestein ebenfalls neben dem Bauxit Thon geliefert hat, in dem die Bauxitstücke eingeschlossen liegen. Es ist wohl nicht unbegründet, in diesen Thatsachen einen Hinweis darauf zu erblicken, dass die Lateritbildung in den Palni in derselben

Weise vor sich ging, wie auf den Seyschellen und wie die Bauxitbildung in unseren Basaltgebieten.

Fernere bestätigende Beobachtungen über Laterit verdanken wir A. Lacroix. In seiner ausführlichen Beschreibung der Mineralien Frankreichs und seiner Kolonien (A. Lacroix, Minéralogie de la France et de ses colonies, 3. Bd. 1901, pag. 348 und 365) betrachtet er den Laterit ganz in dem oben angegebenen Sinn als ein Aluminiumhydroxyd im Zusammenhang mit dem Bauxit, theils beim Diaspor und theils beim Hydrargillit. Von einem Laterit von Guinea berichtet er (l. c. pag. 364), dass er aus der Umwandlung von Norit oder Gabbro entstanden sei, dass dabei die Struktur sich nicht geändert habe, trotzdem dass die Gemengtheile vollkommen zersetzt sind. Die Feldspathe haben noch das Aussehen dieses Minerals, bestehen aber ganz aus Hydrargillitplättchen, „rappellant celles décrites par M. Max Bauer dans la latérite des Seychelles et celles des basaltes du Vogelsberg et du Westerwald.“ Weiter erwähnt er einen Laterit vom Boulanger Creek (Rivière Comté), der nach der Analyse von Jannettaz die Zusammensetzung des Hydrargillit ergeben hat. Die Masse hat sich bei der mikroskopischen Untersuchung als vollkommen isotrop erwiesen. Aber in einigen besonders eisenreichen Stücken derselben Gegend konnten auf Spalten Neubildungen von krystallisiertem Hydrargillit unzweideutig nachgewiesen werden.

Nach diesen neuen Beobachtungen wächst die Wahrscheinlichkeit, dass der Laterit unabhängig von der Natur des ursprünglichen Gesteins überall in derselben Weise zusammengesetzt, dass er überall ein allerdings meist namentlich durch Eisenhydroxyde stark verunreinigter Hydrargillit ist und dass über die weiten Flächen der Lateritgebiete im Wesentlichen derselbe Prozess zur Entstehung dieses Umwandlungsprodukts Veranlassung gegeben hat.

Ausgegeben am 26. März 1902.

Sitzungsberichte

der Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften

zu

Marburg.

Nro. 4 Mai **1902**

In der ordentlichen Sitzung vom 14. Mai hielt Herr Ribbert zunächst einen Vortrag:

Über die Localisation der fettigen Degeneration des Herzens.

Die fettige Degeneration des Herzmuskels macht sich in den meisten Fällen in sehr charakteristischer Weise geldend durch das Auftreten gelber zackiger, zu quer über die Muskulatur verlaufenden Bändern vereinigter Flecken, die zwischen sich normale oder nur schwach erkrankte in ähnlichor Weise angeordnete Theile frei lassen. Man pflegt diese Befunde mit dem Aussehen eines Tigerfelles zu vergleichen und deshalb von einer Tigerung der Muskulatur zu reden. Schon vor längerer Zeit (Virchow's Archiv Band 147) habe ich darauf hingewiesen, dass diese eigenartige Vertheilung in bestimmter Beziehung zum Blutgefässsystem steht. Wenn man nämlich eine Injection von der Arterie aus vornimmt, sie aber nur so lange fortsetzt, bis die nächsten aus den Arterien hervorgehenden Gefässchen gefüllt sind, so sieht man, dass nur die nicht degenerirten Theile injicirt werden. Dieses Resultat erreicht man begreiflicherweise nicht gleichzeitig in dem ganzen erkrankten Herzmuskel. Denn es ist selbstverständlich, dass die Injectionsmasse nicht überall gleich weit vor-

dringt, hier ganz fehlt, dort bis in die Venen überläuft. Aber in grösseren Bezirken gelingt die Füllung des Gefässsystems in der angegebenen Weise fast immer. Das vorgelegte Präparat eines injicirten Papillarmuskels macht das Ergebniss deutlich. Wenn man andererseits in entsprechender Weise von der Vene injicirt, füllt sich nur das Gebiet der fettig entarteten Theile. Die Degeneration steht also unter dem Einfluss des venösen Kreislaufgebietes.

Ein Irrthum ist aber leicht möglich. Es kommt nämlich vor, dass aus einzelnen Arterienarten die Injectionsmasse rasch durch die Capillaren in die Venen überläuft und dass dann von diesen aus die fettig entarteten Theile sich ebenso füllen, wie wenn man von der Vene aus injicirt hätte. Uebersieht man diesen Zusammenhang, der sich aus der Füllung der venösen Stämme in dem fraglichen Gebiete leicht entnehmen lässt, so kann man auf die Vermuthung kommen, dass sich die entarteten Stellen direkt von der Arterie aus gefüllt hätten. Diesem Irrthum bin ich damals verfallen und so konnte ich noch keine völlig einheitliche Auffassung der Beziehung der degenerirten Theile zum Blutgefässsystem gewinnen.

Arterien und Venen verlaufen also in dem Myocard nicht neben einander, sondern getrennt. Das Capillarsystem bildet keinen von der Arterie zur Vene verlaufenden Bogen, sondern breitet sich flächenhaft zwischen beiden, eine Strecke weit auseinander liegenden Gefässen aus. So kann man sehr deutlich ein arterielles und ein venöses Capillargebiet unterscheiden. In den aufgestellten Präparaten, die von der Arterie aus roth von der Vene aus blau injicirt sind und zwar von beiden Seiten her in der angegebenen unvollkommenen Weise, sieht man diese Verhältnisse auf's deutlichste. Andere Präparate illustriren die Beziehungen der Fettentartung zum venösen System.

Die Beschränkung der Degeneration auf das Kreislaufgebiet, muss so erklärt werden, dass hier die Muskulatur bei den zu Grunde liegenden Erkrankungen (Anämie, Intoxication etc.)

ungünstiger gestellt ist. Die gute Ernährung des arteriellen Gebietes lässt die Muskulatur den schädlichen Einwirkungen besser widerstehen, als die mangelhaftere Versorgung im Venengebiet.

Herr Ribbert spricht zweitens:

Über fettige Degeneration im Allgemeinen.

Die neueren Untersuchungen haben schwerwiegende Gründe dafür beigebracht, dass bei der fettigen Degeneration das Fett nicht durch einen Zerfall des Protoplasmas entsteht, sondern mit dem Blute den Zellen aus dem Körperfettgewebe zugeführt wird. Dann handelt es sich also um einen Fetttransport. Ob freilich dieses Resultat schon nach jeder Richtung und für alle Fälle als gesichert angesehen werden kann, ist fraglich. Aber die heutigen Erörterungen sollen es als richtig voraussetzen und besprechen, welche Bedeutung es für die Frage der Fettentartung hat.

Stammt das Fett aus dem Blute, so schwindet in dieser Hinsicht der Unterschied zwischen Fettinfiltration und Degeneration und man kann leicht auf den Gedanken kommen, dass wie die erstere so auch die letztere der Function der fetterfüllten Zellen keinen wesentlichen Eintrag thue, dass sie also zur Erklärung klinischer Symptome nicht oder nur wenig brauchbar sei. Dieser Auffassung will ich heute entgegentreten.

Die experimentellen Ergebnisse sind bei Vergiftungen von Thieren, hauptsächlich mit Phosphor gewonnen worden. Dabei war das Augenmerk vorwiegend auf die Leber gerichtet. In ihr findet man gewöhnlich Verhältnisse, die denen der Fettinfiltration des Menschen in der Hauptsache entsprechen. Man sieht an den Zellen auch in höheren Graden der Vergiftung keine für uns erkennbaren pathologischen Veränderungen. Deshalb eignen sich zu unseren Zwecken andere localisirte fettige Entartungen besser. Aber wir bleiben noch kurz bei der Phosphorvergiftung stehen.

Wenn man überlegt, wie der Phosphor wirkt, so kann das so gedacht werden, dass er einen beständigen verstärkten Uebertritt des Fettes aus dem Körperfettgewebe in das Blut veranlasse und dieses mit Fett überschwemme. Dann würden die Leberzellen es reichlich, wie bei der Infiltration, in sich aufnehmen. Oder aber der Phosphor wirkt auf die Leberzellen und das ist zweifellos näherliegend. Denn wenn das Gift den ganzen Organismus angreift, so darf man annehmen, dass die Abnormitäten, die man antrifft, direkt von ihm abhängig sind. Dann wird es also in den Zellen irgend etwas verändern, wodurch sie veranlasst werden, das Fett in grösserem Masse in sich abzulagern. Aus dem Körperfettgewebe würde dann für das aus dem Blute schwindende Fett stets neues in den Kreislauf übertreten. Dafür aber, dass auf die Zelle eine direkte Einwirkung stattfindet, spricht der Umstand, dass bei Phosphorvergiftung auch die Magenschleimhaut, die ja von dem Gifte besonders stark getroffen wird, stark degenerirt.

Beeinflusst aber der Phosphor die Leberzelle, so wird er das zweifellos so thun, dass er sie schädigt.

Die Einlagerung von Fett in ihr Protoplasma darf dann als der Ausdruck ihrer Erkrankung angesehen werden. Wir können uns vorstellen, dass die Zelle deshalb so viel Fett enthält, weil sie es nicht verarbeiten kann. Das bedeutet aber eine ernste Stoffwechselstörung, die gewiss nicht für sich allein besteht, sondern mit einer allgemeinen Lebensherabsetzung verbunden ist. So dürfen wir schon nach dieser Ueberlegung den durch Giftwirkung hervorgerufenen Fettgehalt der Zelle als den Ausdruck einer Zellerkrankung ansehen.

Zu diesem Ergebniss führt auch der Umstand, dass bei langdauernder Phosphorvergiftung ausgedehnte Gebiete der Leber zu Grunde gehen und dass eine Art Cirrhose eintritt. Auch in anderen Fällen, z. B. bei den Intimaverdickungen der Arteriosclerose und bei der acuten gelben Leberatrophie sehen wir einen völligen fettigen Zerfall des Gewebes eintreten.

Ich führe eine Reihe weiterer Beispiele an, aus denen geschlossen werden muss, dass die fettige Degeneration als die Folge einer Zellschädigung anzusehen ist. Allen diesen Beispielen kommt das Gemeinsame zu, dass es sich um localisirte, meist eng umschriebene Veränderungen handelt, aus denen eine direkte Schädigung der Zellen sich ohne Weiteres ergiebt. Ich erinnere zunächst an die vorhin besprochene Localisation der fettigen Degeneration des Herzens. Hier ist ja der umschriebene Einfluss des venösen Gefässgebietes, also eine örtliche, nicht eine allgemeine Einwirkung einleuchtend. Aber andere Beispiele sind noch besser verwerthbar. Ich meine alle diejenigen Fälle, in denen sich die fettige Degeneration an eng umgrenzte Krankheitsheerde anschliesst. Sie sehen unter dem Mikroskop einige hierhergehörige Präparate. Auf die Leber beziehen sich die Bilder, welche ich bei Erzeugung nekrotischer Heerde durch Injection verschiedener Stoffe in die Pfortader erhielt. Hier sind die abgestorbenen Theile ganz oder theilweise von fettig degenerirten Leberzellen umgeben, die unter dem schädlichen Einfluss zwar nicht zu Grunde gingen, aber doch fettig entarteten. Vom Menschen finden Sie ferner ähnliche Leberpräparate aufgestellt, die von kleinen durch Staphylokokken bei Osteomyelitis erzeugten Nekrosen herstammen. Derselbe Fall hat auch Herzveränderungen geliefert. In dem Myocard bestanden kleine Abscesse, deren nächste Umgebung, die also auch noch unter den toxischen Produkten zu leiden hat, starke Fettentartung aufweist, die schliesslich mit völligem Muskelzerfall endet. Aehnliche Bilder kann man bei jedem frischen nekrotischen Infarkt des Herzmuskels gewinnen. In den nicht absterbenden aber schlecht ernährten Randtheilen tritt fettige Degeneration ein, die schliesslich in Untergang der veränderten Fasern ausgeht. Die Beispiele liessen sich leicht, auch an anderen Organen vervielfältigen.

Nun ist es aber völlig ausgeschlossen, dass hier ein Fetttransport in dem Sinne vorliegen könnte, dass die Fetteinlagerung durch vermehrtes Hineingelangen von Fett aus dem Körper-

fettgewebe (oder anderswoher) in das Blut bedingt sein könnte. Hier handelt es sich selbstverständlich um die Folgen einer direkten schädlichen Einwirkung auf das Protoplasma und zwar können wir uns vorstellen, dass die geschädigte Zelle zunächst noch Fett aus dem Blute aufnimmt, es aber nicht mehr verarbeiten kann und desshalb in sich anhäuft.

Nun hat freilich Lindemann behauptet, dass eine lädirte Zelle kein Fett mehr aufnähme. Er erzeugte zunächst eine Chromsäureintoxication und sah bei nachfolgender Phosphorvergiftung, dass die geschädigten Zellen nicht mehr degenerirten. Und aus anatomischen Untersuchungen wissen wir, dass in Nekrose begriffene Elemente ebenfalls nicht mehr fettig entarten. Aber man braucht desshalb doch nicht mit Lindemann zu schliessen, dass auch das Fett bei der Degeneration, weil ja die Zelle geschädigt sei, nicht aus dem Blute stammen könne. Denn eine Chromsäureveränderung und eine Nekrose wird sich gewiss von den abnormen Zuständen der Zellen unterscheiden, die mit Fetteinlagerung verbunden sind. Sie brauchen die Aufnahme des Fettes durchaus nicht zu behindern.

Aber wir dürfen auch noch an etwas Anderes denken. Das Auftreten von Fett in den lädirten Zellen kann auch ganz oder zum Theil darin seinen Grund haben, dass das in dem normalen Protoplasma stets gelöst enthaltene und in diesem Zustand in den Stoffwechsel eingehende Fett nicht mehr in Lösung gehalten werden kann, sondern tropfenförmig ausfällt. Das würde zu der neuerdings von Rosenfeld gemachten Mittheilung stimmen, dass die Menge des Fettes in einer entarteten Niere nicht grösser ist, als in einer normalen. Damit liessen sich auch die Beobachtungen an steril aufbewahrten ausgeschnittenen Gewebetheilen vereinigen. Man hat in ihnen, in denen eine Zufuhr von Fett ausgeschlossen ist und in denen auch kein nennenswerther Stoffwechsel besteht, feine Fetttröpfchen auftreten sehen. Vielleicht erklärt sich so auch folgender Befund. Als ich eine ganze Niere bei einem Kaninchen aus allen Verbindnngen löste und in die Bauchhöhle desselben Thieres einbrachte, wo sie aber niemals am

Leben bleibt, sondern bald nekrotisch wird, sah ich in den zunächst (d. h. in den ersten Tagen) noch nicht absterbenden, aber zweifellos geschädigten Randtheilen fettige Degeneration einer Schicht von Harnkanälchen eintreten, die an die Oberfläche anstiessen. Hier ist eine Zufuhr mit dem Blute ausgeschlossen. Es könnte sich nur um einen durch Vermittlung der Lymphe erfolgenden Fetttransport handeln. Der ist nun auch wohl nicht abzuweisen, aber man darf vielleicht auch an eine tropfenförmige Ausfällung des Fettes denken.

Aber es könnte in solchen Fällen wie überhaupt in der Umgebung nekrotischer oder entzündlicher Heerde auch noch eine andere Quelle haben. Die absterbenden und todten Theile werden nämlich durch einen Flüssigkeitsstrom ausgelaugt, der, aus den angrenzenden lebenden Theilen kommend, die nekrotisirenden Abschnitte durchzieht und die gelösten Zellsubstanzen mit sich führt. Auch das in allen Organzellen vorhandene gelöste Fett gelangt so in den intercellularen Strom und kann dann von den etwa noch lebenden Zellen, also hier von den am Rande der Niere befindlichen Harnkanälchenepithelien aufgenommen werden. Für diese Auffassung lässt sich der Umstand verwerthen, dass wir in absterbenden Heerden, zumal in deren äusseren Theilen, manchmal auch die Bindegewebezellen, die sich länger als die Epithelien am Leben erhalten, mit Fett gefüllt finden. So sah ich es in jenen Lebernekrosen, wo die sogenannten Sternzellen entarteten und so finden Sie es in zwei Präparaten aufgestellt, von denen das eine dem Randabschnitt eines Myocardinfarktes, das andere der in die Bauchhöhle transplantirten Niere nach dreitägiger Versuchsdauer entspricht.

In allen Eällen aber, in denen eine localisirte Fettentartung auftritt, haben wir es mit einer, oft zum völligen Untergang führenden Schädigung der Zellen zu thun. Das auftretende Fett entspricht also nicht einer einfachen Fettinfiltration. Es tritt vielmehr zu Tage, weil die Zelle geschädigt ist. In geringeren Graden mag es lediglich desshalb erscheinen, weil es aus seiner normalen Lösung ausfällt, in höheren Graden wird

es vermehrt aufgenommen sein und desshalb liegen bleiben, weil es nicht in den herabgesetzten Stoffwechsel eingeht. Ein primär gesteigerter Uebertritt aus dem Körperfett in das Blut ist dabei durchaus entbehrlich und auch bei der Phosphorvergiftung unnöthig. Bei ihr braucht es sich nur darum zu handeln, dass dem Blute das Fett andauernd entzogen wird und dass die Lücke durch einen entsprechenden Uebertritt von Fett in das Blut wieder ausgefüllt wird.

Unter allen Umständen aber ist die Fetteinlagerung für uns der Ausdruck einer Schädigung der cellularen Lebensthätigkeit. Sie verräth uns eine Abnahme der Function. Wenn aber diese functionelle Störung klinisch in geringeren Graden noch nicht bemerkbar ist, so muss sie stets schädlich werden, wenn die Degeneration stark wird.

Zwischen Fettinfiltration und fettiger Degeneration können wir also auch heute noch scharf unterscheiden. Die Degeneration ist stets, auch wenn wir die Entstehung des Fettes aus einem Protoplasmazerfall völlig ausschliessen können, unter allen Umständen ein deutliches Symptom einer mehr oder weniger hochgradigen Erkrankung der Zelle (s. mein Lehrb. d. allg. Path.).

In der darauf folgenden Jahres-Geschäftssitzung wurde vom Vorsitzenden Herrn M. Bauer Bericht über die Thätigkeit im abgelaufenen Geschäftsjahre erstattet und die Jahresrechnung vorgelegt, welche genehmigt wurde.

Die Vorstandswahl ergab die Wiederwahl des bisherigen Vorstands:

Vorsitzender: Geh. Reg.-Rath Prof. M. Bauer;
Mitglieder des engeren Ausschusses:
Prof. H. Meyer, stellvertretender Vorsitzender;
Prof. Ribbert;
Prof. Kayser.

Durch vorschriftsmässige Kugelung wurden die Herren Dr. Robert Borrmann, Privatdocent der pathologischen Anatomie, sowie die Chemiker Dr. Hans Ziegenbein und Dr. Karl Siebert zu ausserordentlichen Mitgliedern der Gesellschaft gewählt.

Ausgegeben am 29. Mai 1902.

Sitzungsberichte

der Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften

zu

Marburg.

Nro. 5 **Juni** **1902**

In der ordentlichen Sitzung vom 25. Juni 1902 hielt Herr F. Richarz einen Vortrag:

Ueber Brechung der Wärmestromlinien und ihre Demonstration.

Bekanntlich hat Kirchhoff bei der strömenden Elektrizität ein Brechungsgesetz für deren Stromlinien abgeleitet [1]), welches Quincke an den Aequipotentiallinien verificirte [2]). Die Analogie der Gleichungen für strömende Wärme mit derjenigen für strömende Elektrizität weist darauf hin, dass für erstere ein entsprechendes Gesetz gilt. Herr W. Voigt hat auf dieses Gesetz „eine neue Methode zur Untersuchung der Wärmeleitung in Krystallen" und eine neue Art der „Bestimmung relativer Wärmefähigkeiten nach der Isothermenmethode" [3]) begründet. Ich fand diese Arbeiten alsbald, nachdem ich ohne ihre Kenntnis bei Gelegenheit der Ausarbeitung der Helmholtz'schen Vorlesung über die Theorie der Wärme auf denselben naheliegenden

1) G. Kirchhoff, Vorlesungen über Elektrizität und Magnetismus, herausgegeben von M. Planck, pag. 123; Pogg. Ann. **64**, p. 501, Anm., 1845.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. **97**, p. 382, 1856.

3) W. Voigt, Wied. Ann. **60**, p. 350, 1897; **64**, p. 95, 1898.

Gedanken gekommen war, und ihn noch in Greifswald mit freundlicher Hülfe von Herrn Wilh. Ziegler und später von Herrn Otto Berg ausgeführt hatte. Da meine Art der Ausführung gegenüber derjenigen von Herrn W. Voigt die Besonderheiten bietet, erstens stationäre Zustände zu benutzen, zweitens durch Farbenänderung thermoscopischer Substanzen eine weithin sichtbare Demonstration zu liefern, scheint es mir nicht überflüssig, sie noch nachträglich zu beschreiben. Ich schicke eine elementare Ableitung jenes Gesetzes vorauf.

1. Elementare Ableitung des Brechungsgesetzes.

Wenn es bisher auch nicht üblich gewesen ist, von Wärmestromlinien zu sprechen, so kann dies doch mit demselben Rechte geschehen, wie man von den Stromlinien der Elektrizität spricht. Man kann sie so definiren, dass man von irgend einer Stelle ausgehend ein unendlich kleines Stück in der Richtung des resultirenden Wärmestromes fortschreitet, von dem so erreichten Punkte in den an seine Stelle geltenden Richtung des resultirenden Wärmestromes ein weiteres unendlich kleines Stück u. s. f. Anschaulicher aber werden die Wärmestromlinien durch die Eigenschaft, dass man längs ihrer oder längs Flächen, die von lauter Stromlinien gebildet sind, das wärmeleitende Medium sich durchschnitten und von einer nichtleitenden Hülle umgeben denken kann, ohne dass in dem übrigbleibenden Teile des Mediums an der örtlichen Verteilung der Temperaturen etwas geändert würde. In diesem Sinne kann man sagen, die Wärme ströme längs bestimmter Linien in der Weise, dass ihre Strömung innerhalb einer Röhre, deren Mantel aus Strömungslinien gebildet wird, gewissermassen unabhängig ist von der etwa ausserhalb dieser Röhre stattfindenden Wärmeströmung.

In einem isotropen Medium (I) möge ein Wärmestrom schräg in der durch die Pfeile (Fig. 1) angegebenen Richtung auf eine Grenzfläche AB auftreffen, diese durchsetzen und in der ebenfalls durch Pfeile angegebenen Richtung in ein anderes isotropes Medium (II) eindringen. Der „Einfallswinkel“ sei α,

der „Brechungswinkel" β. Ich betrachte die Wärmeströmung innerhalb eines sehr dünnen Cylinders, der durch einander parallele Wärmelinien gebildet wird, die in der Grenzfläche gebrochen werden, und von denen die in die Ebene der Zeichnung fallenden die Grenzfläche in den sehr nahe benachbarten Punkten A bezw. B durchsetzen. Der im Medium (I) befindliche Cylinder habe den Querschnitt $BC = f_1$; er treffe die Grenze in der sehr kleinen Fläche $AB = s$; der Cylinder im Medium (II), der die Fortsetzung der betrachteten Wärmeströmung

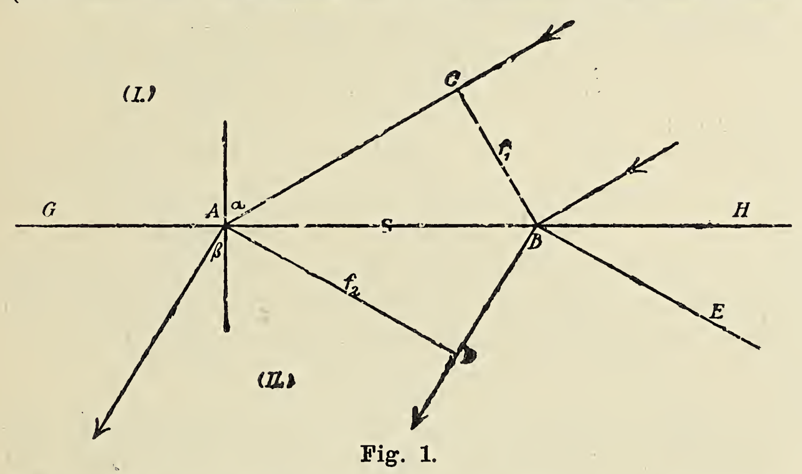


Fig. 1.

bildet, habe den Querschnitt $AD = f_2$. Ferner sei allgemein i die Dichtigkeit der Wärmeströmung d. h. ihre Intensität pro Flächeneinheit oder die pro Sekunde durch die Einheit des Querschnitts fliessende Wärmemenge i_1 im ersten, i_2 im zweiten Medium. Dann folgt daraus, dass die während eines gewissen Zeitelementes durch BC einfliessende Wärmemenge gleich sein muss der durch AD ausfliessenden, die Gleichung:

$$i_1 f_1 = i_2 f_2$$

oder da $f_1 = s \cos \alpha$; $f_2 = s \cos \beta$ auch:

$$i_1 \cos \alpha = i_2 \cos \beta$$

Nun ist ferner nach Newtons fundamentaler Hypothese über die Wärmeleitung die Intensität des Wärmestromes i

pro Flächeneinheit des Querschnittes proportional dem Wärmeleitvermögen k der betreffenden Substanz multiplicirt mit dem Temperaturgefälle d. h. mit der Temperaturdifferenz zweier Punkte, die in Richtung des Wärmestromes um die Längeneinheit voneinander entfernt sind. Da wir nur ein sehr kleines Gebiet in der Nähe einer Stelle der Grenzfläche betrachten, kann sowohl längs CA das Temperaturgefälle als constant betrachtet werden, wie auch andererseits längs BD. Die Temperatur in der Isotherme BC sei ϑ_1, in der Isotherme AD ... ϑ_2. Die Anwendung von Newtons Hypothese ergiebt daher:

$$i_1 = k_1 \cdot \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{AC} \qquad i_2 = k_2 \cdot \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{BD}$$

oder da:

$$AC = s \sin \alpha; \; BD = s \sin \beta \text{ folgt:}$$

$$i_1 = k_1 \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{s \cdot \sin \alpha} \qquad i_2 = k_2 \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{s \cdot \sin \beta}$$

Diese beiden Werte in die oben gewonnene Gleichung $_1 \cos \alpha = i_2 \cos \beta$ eingesetzt, giebt $k_1 \operatorname{ctg} \alpha = k_2 \operatorname{ctg} \beta$ oder das gesuchte Brechungsgesetz der Wärmestromlinien:

$$\operatorname{tg} \alpha : \operatorname{tg} \beta = k_1 : k_2.$$

Durch dasselbe Gesetz ist auch die Knickung der Isothermen in der Grenzfläche gegeben. Denn ziehe ich $BE \parallel AD$, so ist CBE eine in der Grenzfläche geknickte Isotherme, und es ist $\sphericalangle\, CBA = \alpha$, $\sphericalangle\, EBH = \beta$.

2. Demonstration der Isothermenknickung.

Zu einer weithin sichtbaren Demonstration von Isothermen eignen sich besonders gut die thermoskopischen Substanzen, die bei bestimmten Temperaturen einen starken Farbenwechsel zeigen; so Jodkupfer-Jodquecksilber ($Cu_2 J_2 Hg J_2$), welches Doppelsalz unterhalb 70° lebhaft rot gefärbt ist, beim Erwärmen über 70° aber schwarzbraune Farbe annimmt; oder auch das analog constituirte Jodsilber-Jodquecksilber, dessen Farbe beim Erwärmen in der Nähe von 45° von lebhaftem Gelb in Orange

umschlägt. Ich habe ersterer Substanz den Vorzug gegeben, weil bei Erhitzung auf höheren Temperaturen auch die vorkommenden Temperaturgefälle rapider und in Folge dessen die Verfärbungslinie schärfer ausgebildet wird. Eine aus Kupfer- und Bleiblech in einer geraden Naht zusammengelötete Doppelplatte wurde auf der einen Seite mit einem Firniss bestrichen, in welchem pulverförmiges Jodkupfer-Jodquecksilber dick eingerührt war. Nach dem Trocknen des Anstrichs wurde eine solche Doppelplatte vertikal aufgestellt in der Weise, dass die

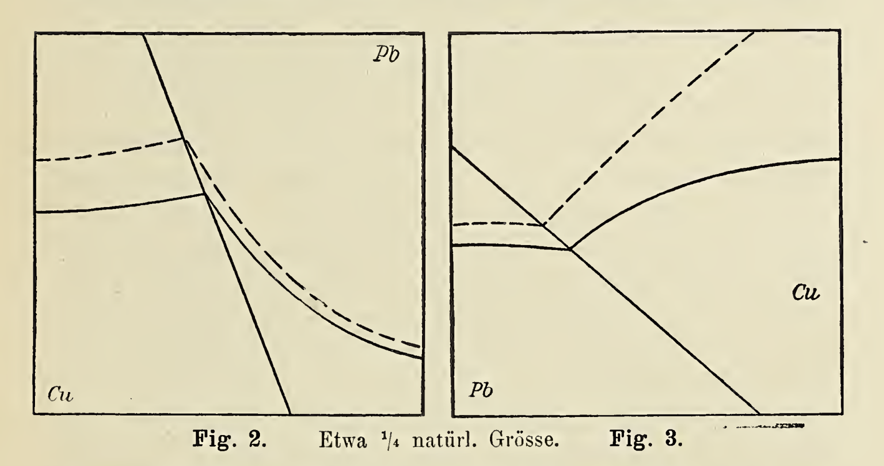


Fig. 2. Etwa 1/4 natürl. Grösse. **Fig. 3.**

Trennungslinie der beiden Metalle schräg geneigt war. Das untere Ende wurde dann in ein Bad von heissem Vaselinöl eingetaucht und dessen Temperatur durch eine untergesetzte Flamme so regulirt, dass ein stationärer Zustand sich ausbildet, und in demjenigen Metallstreifen, dessen breiteres Ende nach unten gekehrt ist, die Verfärbungsisotherme ungefähr in der Mitte der Platte horizontal verläuft. Taucht das breitere Kupferende in das heisse Oelbad, so dass der Wärmestrom aus dem gut leitenden Kupfer zum Teil in das schlecht leitende Blei tritt, so ist jene Isotherme in letzterem stark nach abwärts geknickt (Fig. 2). Befindet sich umgekehrt das breitere Ende des Bleistreifens unten, so ist die Verfärbungsisotherme im Kupfer nach aufwärts geknickt (Fig. 3).

Bei anderen Versuchen wurde die Erwärmung in der Weise vorgenommen, dass hinter die eine Platte in einer zur Lotnaht geneigten Richtung ein Rohr angelötet war, durch welches der Dampf von siedendem Anilin hindurchstrich. Die Lebhaftigkeit des Siedens wurde dann ebenfalls so regulirt, dass auf der Kupfer-Blei-Platte stationäre Temperaturverteilung mit der beschriebenen zweckmässigen Lage der Verfärbungslinie eintrat.

Da das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten von Blei und Kupfer etwa 1 : 11 beträgt, sind die Knickungswinkel der Isothermen sehr bedeutend. Zum Beispiel betrug für einen Versuch mit Greifswalder Platten beim Uebertritt in der Richtung von Kupfer zu Blei der Winkel der Verfärbungsisotherme mit der Grenzlinie im Kupfer ($\sphericalangle\, CBA$ der Fig. 1) etwa 42°, in Blei ($\sphericalangle\, HBE$) etwa 5°; für das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten würde sich nach dem Tangentengesetz hieraus 10,3 ergeben. Beim umgekehrten Uebertritt aus Blei in Kupfer ergab sich ebenfalls an Greifswalder Platten in einem Falle der Winkel der Verfärbungsisotherme mit der Grenzlinie im Blei zu etwa 30°, im Kupfer zu etwa 80°; in einem anderen Falle waren die Werte 20°, bezw. 75°, woraus das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten zu 11,3 bezw. 10,4 folgen würde. Zur Demonstration sehr günstige Verhältnisse der Platten, wie der Mechaniker des Marburger Instituts Herr Böhler sie herstellt, sind die in Fig. 2 und 3 angegebenen; die Plattendicke betrug etwa 1,5 mm; die Temperatur des Vaselinöls, in welches das untere Plattenende tauchte, wurde auf etwa 105 bis 115° erhalten. Es möge noch erwähnt werden, dass der völligen Verfärbung schon voraufgeht eine Zwischenfarbe, die bei einer etwas niedrigeren Temperatur als 70° eintritt, welche Zwischenfarbe aber doch der ursprünglichen viel ähnlicher ist als der dunkeln völligen Verfärbung, sodass die Zone der Zwischenfarbe leicht übersehen werden kann. Ihre ungefähre Grenze ist in den Figuren 1 und 2 durch die punktirten Linien angedeutet. Man erkennt, dass diese beiden Isothermen, diejenige der Vor- und die der eigentlichen Verfärbung, im Blei

viel näher zusammenliegen als im Kupfer. Ueberhaupt muss ja bei demselben Wärmestrom das Temperaturgefälle in der schlechter leitenden Substanz stärker sein als in der besser leitenden, und in Folge dessen erscheinen die Verfärbungsgrenzen im Blei stets schärfer als im Kupfer.

Die Isothermen stossen bei Fig. 2 in einer auch im Kupfer nach oben hin gezogenen, bei Fig. 3 in einer auch im Blei nach unten hin gezogenen Spitze zusammen. Dies erklärt sich dadurch, dass bei Figur 2 der Abfluss der Wärme nach oben hin für Kupfer in der Nachbarschaft der übergeneigten Bleigrenze beeinträchtigt, bei Fig. 3 für Blei in der Nachbarschaft der übergreifenden Kupfergrenze begünstigt ist.

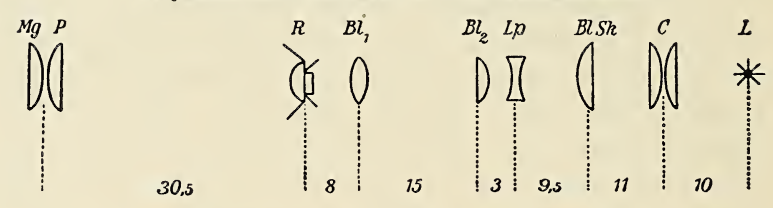
Da die schwarzbraune Verfärbung beim Erkalten wieder vollkommen zurückgeht, kann eine mit Jodkupfer-Jodquecksilber bestrichene Platte beliebig oft zur Wiederholung der Versuche benutzt werden. Nur wenn die Erhitzung weit über 70° hinaus gegangen war, bleibt eine dauernde Schwärzung bestehen. Sehr bemerkenswert ist noch eine Beobachtung, die gemacht wurde, wenn es gelungen war, den Zustand der Temperaturverteilung längere Zeit, etwa ½—1 Stunde lang, hindurch so stationär zu erhalten, dass die Isotherme 70° ihre Lage unverrückt beibehielt. Unmittelbar nach dem Erkalten zeigt sich dann eine Nachwirkung des Farbenwechsels, indem die Gebiete der Platte, welche Temperaturen über 70° hatten, noch nachher wenn auch rot, so doch dunkler gefärbt sind, als die übrigen heller rot gefärbten Gebiete. In Folge dessen markirt sich die Lage, welche die Isotherme 70° während des Versuchs einnahm, auch noch längere Zeit nach demselben; äussersten Falls nach einigen Tagen ist indessen die Verfärbungsnachwirkung dann wieder verschwunden. Diese Nachwirkungserscheinung dürfte wohl wert sein, vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus näher untersucht zu werden.

In derselben Sitzung sprach Herr Karl Schaum:

Über Projektion mit dem Pulfrich-Leiss'schen Krystallrefraktoskop (in Verbindung mit Demonstrationen).

Mit dem im Princip von Pulfrich angegebenen und von Leiss modifizierten Krystallrefraktoskop lassen sich leicht die geschlossenen Grenzstrahlen (Schnittkurven der Indexflächen) objektiv darstellen. Neuerdings ist es Leiss gelungen, den Apparat durch Anwendung einer gläsernen Halbkugel an Stelle des früher benutzten Cylinders resp. Kegelstumpfes, sowie durch

Fig. I.
Projektion der Schnittkurven der Strahlenflächen.



Anbringen eines parabolischen Spiegels auch zur Darstellung der Schnittkurven der Huyghens'schen Strahlenflächen geeignet zu machen.

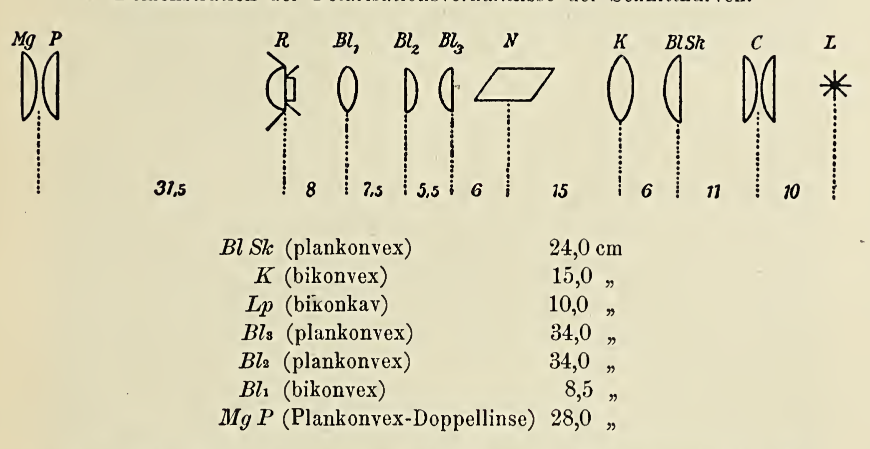
Die Schnittkurven der Indexflächen lassen sich vor dem Aufschrauben des parabolischen Spiegels auf einer dicht an das Refraktoskop gebrachten Mattscheibe oder besser auf einer mit Seidenpapier überzogenen grossen Uhrschale sichtbar machen. Durch Aufsetzen des Spiegels werden diese Grenzstrahlen umgewandelt in die Schnittkurven der Strahlenflächen, welche sich auf einen Wandschirm projicieren lassen. Da in der Litteratur keine näheren Vorschriften für diese Projektion gegeben sind, teile ich im folgenden eine von mir ausprobierte Kombination mit, welche auf einem ca. 7 m von der Lampe abstehenden Schirm sehr lichtstarke Bilder von ca. 1,25 m Durchmesser giebt. Die verwendeten Linsen gehören dem von der Firma Fuess gelieferten Projektionssatz an. Die Zeichnungen geben

die Anordnung der Linsen etc. an; der gegenseitige Abstand derselben ist in cm angegeben. Die Buchstaben sind die von der Firma Fuess auf den Metallfassungen eingravierten Bezeichnungen.

Damit es auch mit anderen Projektionssätzen leicht gelingt, obige Kombinationen zu konstruiren, gebe ich im folgenden die Brennweiten der benutzten Linsen an:

Fig. II.

Demonstration der Polarisationsverhältnisse der Schnittkurven.



Bl Sk	(plankonvex)	24,0 cm
K	(bikonvex)	15,0 „
Lp	(bikonkav)	10,0 „
Bl_3	(plankonvex)	34,0 „
Bl_2	(plankonvex)	34,0 „
Bl_1	(bikonvex)	8,5 „
Mg P	(Plankonvex-Doppellinse)	28,0 „

C ist das Kondensorsystem der Lampe (Brennweite 13 cm); *N* ein grosses Nicolsches Prisma.

Aus dem Krystallrefraktoskop *R* habe ich die Einschieblinse entfernt.

Herr F. A. Schulze sprach sodann über:

Bestimmung der Schwingungszahlen sehr hoher Töne.

1. Bei dem von mir[1]) und gleichzeitig von Schwendt[2]) angegebenen, später von R. Koenig[3]) und Edelmann[4]) ausgiebig benutzten Verfahren, die Schwingungszahl sehr hoher Töne vermittelst der Kundt'schen Staubfiguren in Röhren zu messen, wird die Wellenlänge des Tones gemessen durch den Abstand der Knoten und Bäuche der durch Reflexion am geschlossenen Ende der Röhre entstehenden Wellen, in bekannter Weise durch die Staubfiguren sichtbar gemacht. Durch eine einfache Vorrichtung kann man nun auch den Abstand der Knoten bez. Bäuche von einander ermitteln, wenn die stehenden Wellen in freier Luft, etwa durch Reflexion an einer Tischplatte, erzeugt werden. Als Mittel zur Erkennung der Knoten und Bäuche dient ein kreisrundes, etwa 0.1 mm dickes auf einen schmalen Korkring von etwa 1 cm Durchmesser geklebtes Glimmerblättchen. Befindet sich eine hohe Schallquelle, etwa eine Galtonpfeife, einige cm über einer ebenen horizontalen Tischplatte, und bringt man das mit Sand bestreute Glimmerblättchen in den Raum senkrecht unter die tönende mit der Mundspalte nach unten gehaltene Pfeife, so wird der Sand aufwirbeln oder in Ruhe bleiben, je nachdem sich das Blättchen in einem Bauch oder in einem Knoten der stehenden Schwingung befindet. Um die Schwingung ungestört verlaufen zu lassen, wird das Glimmerblättchen nicht mit der Hand angefasst, sondern an einem längeren dünnen in den Kork gesteckten Stiel befestigt. Man kann auf diese Weise die Schwingungszahl bis auf weniger als 1% genau messen.

Je nachdem die Tonquelle stark oder schwach ist, stellt man besser auf das Minimum oder das Maximum der Erregung

1) F. A. Schulze, Wied. Ann. **68**, p. 99; 1899.
2) Schwendt, Archiv f. d. ges. Physiol. **75**, p. 346; 1899.
3) R. Koenig, Wied. Ann. **69**, p. 626; 1899.
4) Edelmann, Ann. der Physik **2**, p. 476; 1900.

ein. Die Methode ist auch auf über die obere menschliche Hörgrenze hinausgehende Töne anwendbar. Als Beispiel sei angeführt, dass sich nach dieser Methode bei der Stellung 4.0 einer Galtonpfeife nach Edelmann eine Schwingungszahl von 16 000 ergab; die Messung mit Kundtschen Staubfiguren lieferte 16 200.

Da diese kleinen Glimmerblättchen auch auf einen fortschreitenden Wellenzug eines hohen Tones reagiren, so bieten sie wohl auch ein bequemes Mittel, die Verteilung hoher Töne im Raum zu untersuchen, also etwa Beugungserscheinungen messend zu verfolgen, die ja gerade an hohen Tönen am ausgeprägtesten auftreten.

2. Das Prinzip der Verwendung der Quincke'schen Interferenzröhre zur Messung von Schwingungszahlen, wie sie z. B von mir[1]) für sehr hohe hörbare und unhörbare Töne benutzt ist, lässt sich einem grösseren Auditorium demonstriren, indem man die aus der Röhre nach der Wiedervereinigung der getrennten Schallwellenzüge austretende Welle zu einer manometrischen Flamme führt, deren Bild im rotirenden Spiegel betrachtet wird. Die Flamme erscheint gezackt oder nicht, jenachdem sich die interferirenden Wellenzüge verstärken oder schwächen. Bei sehr hohen Tönen dürfte es von Vorteil sein, an Stelle der manometrischen Flamme die sensible Flamme zu benutzen, wobei man aber die Flamme sorgfältig vor der direkten Einwirkung der Schallquelle schützen muss.

---

1) F. A. Schulze, Wied. Ann. **68**, p. 99; 1899.

In der Sitzung vom 12. Februar d. J.[1]) machte Herr F. Richarz im Anschluss an einen Vortrag des Herrn K. Schaum die Bemerkung, dass er eine

neue theoretische Begründung für die Anwendung der Gasgesetze auf den Zustand eines Salzes in verdünnter Lösung

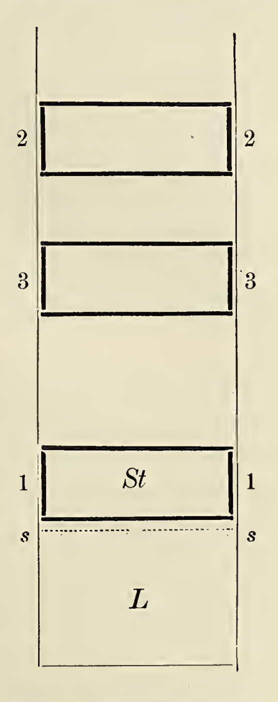
gefunden habe, verschieden von derjenigen, welche zuerst von van't Hoff durch Benutzung halbdurchlässiger Membrane und des osmotischen Druckes gegeben wurde. Ohne deren Einführung kann jene Analogie bewiesen werden, wenn man ausgeht von dem Helmholtz'schen Ausdruck für die freie Energie einer Lösung, und mit diesem combiniert den Wert für die in demjenigen Falle gewinnbare Arbeitsleistung, dass wie bei van't Hoff der gelöste Stoff ein absorbiertes Gas ist, und Concentrationsunterschiede in reversibler Weise ausgeglichen werden. Der Beweis, der auch als „Anm. des Herausgebers“ in den demnächst erscheinenden Vorlesungen von Helmholtz über die Theorie der Wärme mitgeteilt werden wird, ist im Folgenden vollständig angegeben.

§ 1. Kirchhoffs Process des reversiblen Wasserzusatzes zu einer Lösung.

Wir denken uns die Lösung L (siehe Figur) in einem Cylinder befindlich, abgeschlossen durch einen Stempel St. Anfänglich liegt dieser (bei 1) dicht auf der Flüssigkeitsoberfläche auf. Zuerst werde der Stempel in die Höhe gezogen; dann verdampft Wasser aus der Lösung; dabei ist der Druck beständig gleich derjenigen Spannung des Wasserdampfs, die über der betreffenden Salzlösung als maximale bestehen kann für die gegebene Temperatur, welch' letztere während aller Vorgänge constant gehalten werden soll. Diese Spannung ist nicht so gross, wie die der Dämpfe über reinem Wasser von derselben Temperatur. In Folge dessen kann man weiterhin, nachdem der Stempel bis zur Stellung 2 in die Höhe gezogen war, sich

1) Siehe S. 37 der Sitzungsberichte dieses Jahrgangs.

den Dampfraum von der Lösung durch eine Scheidewand bei $s \ldots s$, in Folge der Verdampfung ein wenig unterhalb der Stellung 1, abgesperrt denken, und dann ohne Eintritt von Condensation den Dampfraum soweit durch Druckvermehrung isotherm verkleinern, dass die Spannung gerade gleich wird dem Dampfdruck über reinem Wasser. Dies sei etwa bei Stellung 3 des Stempels der Fall. Schliesslich kann man dann durch weitere Volumverminderung, bei der man beständig die entwickelte Condensations-Wärme wegnimmt, den gesammten Dampf wieder verflüssigen; der Stempel ist dann sehr nahe wieder an seiner Anfangsstellung 1 angelangt; aber wir haben jetzt zwischen ihm und der Scheidewand $s \ldots s$ einen Teil des Wassergehaltes der Lösung aus ihr abgeschieden, während natürlich alles Salz vollständig in dem Rest der Lösung unterhalb der Scheidewand $s \ldots s$ verblieben ist. Die Reihe von einzelnen Proceduren hätten wir ebensogut auch in umgekehrter Folge vornehmen können, und hätten alsdann der Lösung in reversibler Weise ein neues Quantum reinen Wassers zugeführt, indem wir dieses zuerst durch Heben des Stempels bis zur Stellung 3 verdampft, dann durch weiteres Heben bis Stellung 2 den Druck bis zur Spannung über der Salzlösung vermindert, dann die trennende Wand $s \ldots s$ weggenommen und durch Herabdrücken des Stempels allen Wasserdampf in die Lösung hineingetrieben hätten.



Die Arbeitsleistung bei der in der beschriebenen Weise ausgeführten Trennung eines Wasserquantums δw aus der Lösung können wir nun berechnen. Die Lösung sei dadurch charakterisiert, dass sie die Wassermenge w und die Salzmenge s

enthält. Als Mass der Verdünnung kann dann dienen das Verhältnis (Bezeichnungsweise von Helmholtz):

$$h = \frac{w}{s} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(I)}$$

Die Dampfspannung über der Lösung sei p_h; sie ist Funktion von h und enthält die Temperatur, bei der die isothermen Processe vorgenommen werden, als Parameter. Es sei ferner v_h das specifische Volumen des über der Lösung gesättigten Dampfes. Bei dem ersten Teil der beschriebenen Processe, bei welchem der Stempel von Stellung (1) bis (2) gehoben wird, verdampft die Wassermenge δw aus der Lösung; dabei vermindert die letztere ihr Volumen um $\mathfrak{v}_h \cdot \delta w$, wo $\mathfrak{v}_h$ nahezu das specifische Volumen flüssigen Wassers ist; die stattfindende Volumenvergrösserung ist also $(v_h - \mathfrak{v}_h) \cdot \delta w$; der Druck ist dabei constant gleich p_h; es wird also der Arbeitsbetrag:

$$p_h \cdot (v_h - \mathfrak{v}_h) \cdot \delta w \quad . \quad . \quad . \quad \text{(II)}$$

nach aussen geleistet. Bei dem zweiten Teilprocess wird der von der Lösung getrennte Dampf zusammengedrückt, bis seine Spannung diejenige p_o (nämlich für $s = o$) des über reinem Wasser gesättigten Dampfes ist. Dabei wird nach aussen die Arbeit geleistet:

$$\int_{p_h}^{p_o} p\,dv = \Big[pv \Big]_{p_h}^{p_o} - \int_{p_h}^{p_o} v\,dp$$

deren Betrag durch die negativen Werte von dv natürlich negativ wird. In vorstehender Gleichung ist unter v das veränderliche Volumen der betrachteten Masse δw zu verstehen; wollen wir unter v, wie sonst in der Thermodynamik, das Volumen der Masseneinheit verstehen, so ist das betrachtete Volumen $v \cdot \delta w$, und die beim zweiten Teile des Processes nach aussen geleistete Arbeit wird:

$$\left(p_o v_o - p_h v_h - \int_{p_h}^{p_o} v\,dp\right) \cdot \delta w \quad . \quad . \quad \text{(III)}$$

wo v_o (analog p_o) das specifische Volumen des über reinem Wasser gesättigten Dampfes bedeutet.

Zuletzt wird der Dampf bis zur gänzlichen Verflüssigung comprimirt; nennen wir $\mathfrak{v}_o$ das specifische Volumen des reinen flüssigen Wassers, so ist die Volumenverminderung bei der Condensation von δw gleich $(v_o - \mathfrak{v}_o)\ \delta w$; und da der Druck constant gleich p_o bleibt, ist die bei dem letzten Teilprocess von aussen aufgewendete Arbeit:

$$p_o \cdot (v_o - \mathfrak{v}_o) \cdot \delta w \quad . \quad . \quad . \quad \text{(IV)}$$

Insgesammt ist aber zur Trennung der Menge δw reinen Wassers aus der Lösung ein äusserer Arbeitsaufwand erforderlich gleich der Summe der mit den entsprechenden Vorzeichen zu nehmenden Ausdrücke (II) (III) und (IV):

$$\left\{p_o \cdot (v_o - \mathfrak{v}_o) + \int_{p_h}^{p_o} v\,dp + p_h v_h - p_o v_o - p_h \cdot (v_h - \mathfrak{v}_h)\right\}\delta w$$

$$= \left\{p_h \cdot \mathfrak{v}_h - p_o \cdot \mathfrak{v}_o + \int_{p_h}^{p_o} v\,dp\right\}\delta w$$

Dies ist bei der Umkehr des Gesammtprocesses der Wert der nach aussen geleisteten Arbeit, wenn die Wassermenge $\delta w = + dw$ der Lösung auf reversible Weise neu zugeführt wird.

Zunächst ist nun $\mathfrak{v}_h$ sehr nahe gleich dem specifischen Volumen $\mathfrak{v}_o$ des reinen Wassers, ferner aber auch beide sehr klein gegenüber dem im letzten Gliede der geschweiften Klammer auftretenden specifischen Volumen v des Dampfes, sodass die beiden ersten Glieder derselben vernachlässigt werden können. In dem Integral ist v das specifische Volumen von Wasserdampf, der vom ungesättigten Zustande beginnend bis zur Sättigung isotherm comprimirt wird. Dabei kann Gültigkeit der idealen Gasgesetze angenommen werden, sodass also gesetzt werden kann

$$v = R_w \cdot \frac{\vartheta}{p}$$

wo R_w die Gasconstante für Wasserdampf bedeutet.

Es wird mithin die oben bezeichnete Arbeitsleistung gleich *dw* multiplicirt mit:

$$\int_{p_h}^{p_0} v dp = R_w \cdot \vartheta \int_{p_h}^{p^0} \frac{dp}{p} = R_w \cdot \vartheta \log \left(\frac{p_0}{p_h}\right)$$

§ 2. Helmholtz' Ausdruck der freien Energie einer Salzlösung.

Nach der Definition der Helmholtz'schen „freien Energie" H, ist, wenn der Wassergehalt w der Lösung als eine ihrer Zustandsvariablen aufgefasst wird, die bei der isothermen Aenderung von w um dw geleistete äussere Arbeit gleich:

$$-\frac{\partial H}{\partial w} dw$$

und durch Combination mit dem im vorigen § gewonnenen Ausdruck folgt also:

$$-\frac{\partial H}{\partial w} = R_w \cdot \vartheta \log \left(\frac{p_0}{p_h}\right) \quad . \quad . \quad (V$$

Nach der ebenfalls von Helmholtz eingeführten Erweiterung des Begriffes der Kraft wäre vorstehender Wert derjenige der Kraft, die bei der Vergrösserung der Variable w thätig ist; oder der Wert der Kraft, mit welcher das Wasser von der Lösung angezogen, bezw. bei der Wegnahme festgehalten wird. Der abgeleitete Ausdruck für diese Kraft lässt sich noch umformen bei Benutzung von Gesetzen, welche v. Babo und Wüllner für die Dampfspannungserniedrigung $(p_0 - p_h)$ gefunden haben. Sie ist nach ihren Versuchen bei starken Verdünnungen proportional der Salzmenge s, welche in der Flüssigkeit aufgelöst ist; und zwar ist selbstverständlich, dass es sich nur um das Verhältnis der Salzmenge s zur Wassermenge w handeln kann. Ferner fanden sie die relative Dampfspannungserniedrigung durch

dieselbe Salzmenge für verschiedene Temperaturen unabhängig von letzterer, sodass also innerhalb der Grenzen genügend starker Verdünnungen gesetzt werden kann:

$$\frac{p_o - p_h}{p_h} = k \cdot \frac{s}{w} \quad . \quad . \quad . \quad \text{(VI)}$$

wo k eine specifische Constante des betreffenden Salzes ist. Statt (VI) können wir bei Einführung von $h = \frac{w}{s}$ auch schreiben

$$\frac{p_o}{p_h} = 1 + \frac{k}{h}$$

und aus (V) wird dann:

$$-\frac{\partial H}{\partial w} = R_w \cdot \vartheta \log \left(1 + \frac{k}{h}\right) \quad . \quad \text{(VII)}$$

Den Ausdruck der freien Energie H selbst findet Helmholtz folgendermassen. Die freie Energie der Masseneinheit der Lösung werde F_h genannt. Dann ist, da die Lösung die Masse $(w + s)$ hat:

$$H = (w + s) \cdot F_h = s\,(1 + h) \cdot F_h \quad . \quad \text{(VIII)}$$

H ist durch Vermittelung von h Funktion von w, während s als zweite unabhängige Variable neben w zu betrachten ist, von der H explicite und durch h implicite abhängt. Es ist daher:

$$\frac{\partial H}{\partial w} = s \cdot \frac{\partial}{\partial h}[(1 + h) \cdot F_h] \cdot \frac{\partial h}{\partial w} = \frac{\partial}{\partial h}[(1 + h) \cdot F_h] \quad \text{(IX)}$$

Andererseits nach (VII):

$$\frac{\partial H}{\partial w} = - R_w \cdot \vartheta \cdot [\log (h + k) - \log h]$$

Die Gleichsetzung der rechten Seiten der beiden letzten Ausdrücke und die Integration nach h ergibt:

$$(1 + h) \cdot F_h = - R_w \cdot \vartheta \cdot \{(h + k)\,[\log (h + k) - 1] - h\,(\log h - 1)\} + G\,(\vartheta)$$

wo $G(\vartheta)$ statt der Integrationsconstanten eine Funktion der als Parameter vorkommenden Temperatur sein kann.

Vorstehende Gleichung vereinfacht sich noch zu:

$$(1 + h) \cdot F_h = - R_w \cdot \vartheta \left\{(h + k) \log (h + k) - h \log h - k\right\} + G(\vartheta) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (X)$$

Nach (VIII) wird demnach die freie Energie der ganzen Lösung:

$$H = - R_w \cdot \vartheta \cdot s \left\{(h + k) \log (h + k) - h \log h - k\right\} + s \cdot G(\vartheta)$$

Hieraus würde $\partial H / \partial s$ durch partielle Differentiation nach s folgen; ebenso aber auch wieder direkt aus (VIII) unter Benutzung von (IX) (X) und (VII):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial H}{\partial s} &= (1 + h) F_h + s \cdot \frac{\partial}{\partial h} [(1 + h) \cdot F_h] \cdot \frac{\partial h}{\partial s} \\
&= (1 + h) \cdot F_h - h \cdot \frac{\partial}{\partial h} [(1 + h) \cdot F_h] \\
&= (1 + h) \cdot F_h - h \cdot \frac{\partial H}{\partial w} \\
&= - R_w \cdot \vartheta \left\{(h + k) \log (h + k) - h \log h - k\right\} \\
&\quad + G(\vartheta) + R_w \cdot \vartheta \cdot h \left\{\log (h + k) - \log h\right\}
\end{aligned}$$

und schliesslich also:

$$- \frac{\partial H}{\partial s} = + R_w \cdot \vartheta \cdot \left\{k \log (h + k) - k\right\} + G(\vartheta) \quad (XI)$$

Gemäss der Bedeutung der freien Energie H ist $- \frac{\partial H}{\partial s} \cdot \delta s$ der Wert der nach aussen geleisteten Arbeit, wenn in reversibler Weise s um δs zunimmt, d. h. die Salzmenge δs neu der Lösung zugeführt wird. Nach Helmholtz' Verallgemeinerung des Kraftbegriffs ist also durch (XI) der Wert der Kraft gegeben, mit der die Lösung das Salz anzieht, oder mit der das Salz an die Lösung gefesselt ist; und zwar in dem Sinne, dass (XI) die nach aussen geleistete Arbeit bei $\delta s = 1$ repräsentirt, oder die Kraft für $s = 1$, d. h. die auf die Masseneinheit des Salzes wirkend zu denkende Kraft. Dieser Wert, nicht aber derjenige

der gleichzeitigen Wärmetönung, misst die Grösse der chemischen Anziehung zwischen Salz und Lösung, ebenso wie (V) die Grösse der chemischen Kraft zwischen Wasser und Lösung misst.

§ 3. Die bei Concentrationsunterschieden auftretenden Kräfte.

Im Inneren einer Lösung, die an verschiedenen Stellen verschiedene Concentration hat, ziehen die Stellen mit geringerem Salzgehalt (kleinerem Werte von s) das Salz stärker an, als diejenigen mit höherem Salzgehalt (grösseren Werten von s). In Folge dessen ziehen jene Stellen diesen ihren Salzgehalt solange weg, bis Gleichheit desselben für beide Stellen eingetreten ist. Die Differenz der Kräfte, mit der die einzelnen Stellen das Salz festhalten, also der Ueberschuss der $\left(-\frac{\partial H}{\partial s}\right)$-Werte an der einen Stelle gegen eine andere gibt die Kraft an, mit der erstere der letzteren das Salz entzieht. Für zwei Stellen, an denen s die Werte s bezw. $s + \delta s$ hat, wird diese salzentziehende Kraft:

$$-\frac{\partial}{\partial s}\left[\frac{\partial H}{\partial s}\right] \cdot \delta s$$

oder nach (XI), wo s nur in h vorkommt:

$$= -\frac{\partial}{\partial h}\left(\frac{\partial H}{\partial s}\right) \cdot \frac{\partial h}{\partial s} \cdot \delta s$$

$$= R_w \cdot \vartheta \cdot \frac{k}{h + k} \cdot \left(-\frac{w}{s^2}\right) \cdot \delta s$$

$$= - R_w \cdot \vartheta \cdot k \cdot \frac{w}{s\,(w + ks)} \cdot \delta s \quad . \qquad \text{(XII)}$$

Dies ist die Kraft, die (analog $-\frac{\partial H}{\partial s}$ selbst) auf die Masseneinheit des Salzes wirkt, und diese von der einen Stelle zur anderen fortzieht; in dem Sinne, dass der abgeleitete Ausdruck den Wert der nach aussen geleisteten Arbeit angiebt, wenn die

Salzmenge 1 auf reversible Weise von der Stelle mit dem Salzgehalt s zu derjenigen mit $(s + \delta s)$ transportirt wird. Das negative Vorzeichen von (XII) entspricht dem Umstande, dass positive äussere Arbeit nur geleistet werden kann, wenn das Salz zu Stellen mit negativen δs, also geringerer Concentration hinwandert. Ein derartiger Transport würde in reversibler Weise geschehen in einer galvanischen Concentrationskette z. B. in einem Element: Zink, concentrirte Chlorzinklösung, verdünnte Chlorzinklösung, Zink. Nachdem aus den Eigenschaften der Entropie folgenden Princip des Ausgleiches der Unterschiede muss durch den von dem Concentrationselement selbst erzeugten galvanischen Strom die concentrirtere Lösung verdünnter, die verdünntere concentrirter werden. An der einen Zinkplatte schlägt sich dabei elektrolytisch Zink nieder, während solches von den anderen neu in Lösung geht, und zwar in gleich grosser Menge, sodass die Quantität des metallischen Zinks insgesammt ungeändert bleibt, und nur resultirt, dass die concentrirtere Lösung Salz verloren, die verdünntere gewonnen hat. Der Gewinn von Energie aus der Stromlieferung kann vermittelst eines Elektromotors umkehrbar geschehen; Stromumkehr kehrt dann auch die elektrolytischen Processe um.

Bei einem Concentrationselement von der eben beschriebenen einfachen Art ist ausser der Auflösung der Anode und dem Niederschlag an der Kathode auch noch die Ueberführung zu berücksichtigen; Theorie der Concentrationsströme, Helmholtz itz. Ber. d. Berl. Akad. 26. Nov. 1877. Durch welche Anordnung, man vom Einfluss der Ueberführung frei wird, sodass nur das Princip der Betrachtung dieses § in Frage kommt, siehe Helmholtz Sitz. Ber. der Berliner Akademie 27. Juli 1882.

Bei grosser Verdünnung, also kleinen Werten von s, kann ks gegen w vernachlässigt werden; der Wert (XII) jener Arbeit wird also dann:

$$- R_w \frac{\vartheta k}{s} \cdot \delta s \quad . \quad . \quad . \quad \text{(XIII)}$$

Wir wollen nun den Vorgang des Ueberganges eines Salzes von concentrirteren zu verdünnteren Stellen seiner Lösung vergleichen mit dem Vorgang, dass ein Gas von einer Stelle höheren Druckes und grösserer Dichtigkeit überströmt zu einer Stelle niedrigeren Druckes und geringerer Dichtigkeit. Dabei leistet das Gas Ausdehnungsarbeit $\int pdv$.

Beziehen wir uns ebenfalls auf den Uebergang der Masseneinheit, so ist dv die Vergrösserung des specifischen Volumens. Findet der Uebertritt statt von einer Stelle, an welcher das specifische Volumen $= v$ ist, zu einer, an welcher es $= v + \delta v$ ist, so wird die Arbeit des Gases:

$$\int_v^{v+\delta v} pdv = R\vartheta \int_v^{v+\delta v} \frac{dv}{v} = R\vartheta \log\left(\frac{v+\delta v}{v}\right)$$

und wenn der Unterschied δv der specif. Volumina klein ist:

$$R\vartheta \frac{\delta v}{v} = p\delta v$$

Nennen wir ε die Dichtigkeit des Gases, so ist v umgekehrt proportional ε, oder $\log v = \text{Const.} - \log \varepsilon$

$$\frac{\delta v}{v} = -\frac{\delta \varepsilon}{\varepsilon}$$

und die Arbeit für die Masseneinheit des übertretenden Gases:

$$p\delta v = -pv \cdot \frac{\delta\varepsilon}{\varepsilon} \quad . \quad . \quad . \quad \text{(XIV)}$$

Für den Vergleich des Uebertritts des Salzes mit demjenigen des Gases wäre der Salzgehalt s einer Stelle proportional der Dichtigkeit ε, und also

$$\frac{\delta s}{s} = \frac{\delta\varepsilon}{\varepsilon}$$

Die beiden Ausdrücke (XIII) und (XIV) werden daher gleich, wenn ich setze:

$$pv = R_w \cdot k \cdot \vartheta \quad . \quad . \quad . \quad \text{(XV)}$$

Das heisst: man erhält den richtigen Wert für die äussere Arbeit, welche beim Uebergange der Masseneinheit des Salzes von der Stelle mit dem Gehalt $(s + \delta s)$ zur Stelle mit dem Gehalt s gewonnen werden kann, wenn man sich vorstellt, das gelöste Salz verhalte sich wie ein Gas, welches jedesmal dieselbe Dichtigkeit wie an der betreffenden Stelle das Salz allein hat, und für welches der Druck p den durch (XV) gegebenen Wert hat. Dieser Druck ist also wie der Gasdruck, dem Volumen v der Masseneinheit umgekehrt, und der absoluten Temperatur ϑ direkt proportional.

§ 4. Neuer Beweis des „Avogadroschen Gesetzes“ für verdünnte Lösungen.

Die Entwickelungen des vorigen § sind Ausarbeitungen der Notizen, die Helmholtz sich für seine Vorlesung im Sommer 1890 gemacht hatte: sie wirklich vorzutragen verhinderte ihn das Ende des Semesters. Für die volle Analogie verdünnter Lösungen mit Gasen fehlt noch der Beweis, dass $R_w \cdot k = R$, der „Gasconstante“ des gelösten Stoffes ist. Es findet sich in den Notizen aber auch nicht einmal eine Andeutung von theoretischer Ableitung, sondern nur der Hinweis auf Raoults experimentelles Gesetz der umgekehrten Proportinalität von k mit dem Molekulargewicht. Bekanntlich hat zuerst van't Hoff eine theoretische Begründung hierfür erbracht (Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, p. 481, 1887).

An die Helmholtz'sche Betrachtungsweise würde sich folgende Beweisführung anschliessen, welche aus derjenigen van't Hoffs die Hinzuziehung eines absorbirten Gases entnimmt, dagegen die Anwendung einer semipermeablen Membran und des osmotischen Druckes entraten kann, und an deren Stelle die Helmholtz'sche Ableitung der Gleichung (XIII) setzt.

Die Gültigkeit des Wertes (XIII) für die äussere Arbeit, die bei reversibler Salzüberführung von der Stelle mit dem Gehalt s zu einer mit dem Gehalt $s + \delta s$ gewonnen werden kann,

wird nicht davon abhängen, ob das Gelöste ein Salz, oder eine Säure, oder eine Base ist, oder welche chemische Qualität ihm zukommt; sie wird auch nicht davon abhängen, welchen Aggregatzustand die gelöste Substanz ausserhalb der Lösung in reinem Zustande annimmt, welcher Aggregatzustand ja doch selbst für ein und dieselbe Substanz von Druck und Temperatur abhängig ist. So kann z. B. als gelöstes Salz Salmiak, als gelöste Säure Kohlensäure ausserhalb der Lösung bei gar nicht sehr untereinander und von den gewöhnlichen verschiedenen Temperaturen jeden der 3 Aggregatzustände annehmen; Chlorwasserstoffsäure, schweflige Säure, Ammoniak u. a. können wir ausserhalb der Lösung als Flüssigkeiten oder als Gase enthalten. Wir werden (XIII):

$$R_w \frac{\vartheta k}{s} \delta s$$

(Umkehr des Vorzeichens!) also auch für den Wert der äusseren Arbeit ansehen können, wenn in der Lösung eines (absorbirten) Gases die Masseneinheit des Gases von einer Stelle mit dem Gehalte $(s + \delta s)$ zu einer mit s reversibel übergeführt wird, z. B. in einer Gas-Concentrationskette. Diese Ueberführung kann nun aber dem Principe nach auch in einer anderen von uns bisher noch nicht betrachteten Weise reversibel geschehen, welche Ueberführungsweise sich auch immer dann thatsächlich ausführen lässt, wenn die Dampfspannung des Gelösten gross ist gegen die des Lösungsmittels. Die Gaslösung von dem Gehalte $(s + \delta s)$ sei in einem Cylinder mit Stempel (wie in der Figur auf Seite 69) enthalten. Die Lösung fülle den freien Raum im Cylinder nicht aus, sondern oberhalb desselben sei freies Gas mit dem Drucke $\mathfrak{P}$, dem (bei der constanten Temperatur ϑ) das specifische Volumen $\mathfrak{v}$ entspreche, vorhanden. Der Wert des Gasdruckes $\mathfrak{P}$ über der Lösung ist dann nach Massgabe des Absorptionscoefficienten des Gases für die Concentration $(s + \delta s)$ gegeben. Durch Hochziehen des Stempels werde die gegenüber der Gesammtmenge kleine

Menge δm des Gases der Lösung entzogen und vergast. Dabei wird die äussere Arbeit:

$$\mathfrak{P} \cdot \mathfrak{v} \cdot \delta m$$

geleistet. Sodann wird von dem freien Gase dicht unter dem Stempel die Menge δm von der übrigen Gasmenge durch eine Scheidewand abgesperrt, und diese Gasmenge δm ausgedehnt bis auf einen geringeren Druck $\mathfrak{p}$, welcher geringere Druck derjenige sein soll, bei dem das freie Gas sich in Absorptionsgleichgewicht mit der Lösung von der geringeren Concentration s befinden würde. Das specifische Volumen des Gases beim Druck $\mathfrak{p}$ (unter der Temperatur ϑ) sei $\mathfrak{V}$; dann ist die Arbeit bei der Ausdehnung der Gasmenge δm vom Druck $\mathfrak{P}$ bis zum Druck $\mathfrak{p}$, wenn v das variable specifische Volumen und p den variablen Druck bedeutet.

$$\delta m \cdot \int_{\mathfrak{v}}^{\mathfrak{V}} p dv$$

Nachdem die Gasmenge δm bis zu dem niedrigeren Druck $\mathfrak{p}$ ausgedehnt worden ist, kann sie in einem zweiten Cylinder mit Stempel in Berührung gebracht werden mit der Lösung von der Concentration s, und durch Niederdrücken des Stempels in die Lösung hineingetrieben werden. Da das specifische Volumen des Gases dabei gleich $\mathfrak{V}$ sein sollte, wird dabei die äussere Arbeit geleistet:

$$- \mathfrak{p} \cdot \mathfrak{V} \cdot \delta m$$

Von diesen 3 einzelnen Arbeitsleistungen sind die erste und letzte entgegengesetzt gleich, da bei gegebener Temperatur nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz:

$$\mathfrak{P} \cdot \mathfrak{v} = \mathfrak{p} \mathfrak{V}$$

ist. Bleibt also insgesammt nur die Arbeitsleistung bei dem zweiten Teilprocess. Setze $p = R\vartheta / v$, so wird die Arbeit

$$\delta m \cdot R\vartheta \int_{\mathfrak{v}}^{\mathfrak{V}} \frac{dv}{v} = \delta m \cdot R\vartheta \log \frac{\mathfrak{V}}{\mathfrak{v}}$$

Führe statt der specifischen Volumina $\mathfrak{V}$ und $\mathfrak{v}$ die zugehörigen Dichtigkeiten des freien Gases $\mathfrak{e}$ und $\mathfrak{E}$ ein, so ist:

$$\frac{\mathfrak{V}}{\mathfrak{v}} = \frac{\mathfrak{E}}{\mathfrak{e}}$$

Für die Dichtigkeiten $(\varepsilon + \delta\varepsilon)$ und ε des Gases innerhalb der beiden Lösungen gilt nun nach dem Henry'schen Gesetz für die Gasabsorption:

$$\frac{\varepsilon + \delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\mathfrak{E}}{\mathfrak{e}}$$

und da nach seiner Definition:

$$\frac{s + \delta s}{s} = \frac{\varepsilon + \delta\varepsilon}{\varepsilon}$$

folgt:

$$\frac{\mathfrak{V}}{\mathfrak{v}} = \frac{s + \delta s}{s}$$

und die Arbeit bei der reversiblen Ueberführung von δm:

$$\delta m \cdot R\vartheta \log \left(\frac{s + \delta s}{s}\right)$$

Für kleine δs, und bezogen auf die Ueberführung der Masseneinheit, wird die Arbeit gleich:

$$R\vartheta \cdot \frac{\delta s}{s}$$

Dieser Wert gleichgesetzt dem von Helmholtz abgeleiteten

$$R_w \vartheta \cdot k \frac{\delta s}{s}$$

ergibt das Resultat

$$R_w \cdot k = R \quad . \quad . \quad . \quad \text{(XVI)}$$

welcher Wert in (XV) eingeführt das von van't Hoff abgeleitete dem Avogadroschen analoge Gesetz der verdünnten Lösungen ergibt.

R und R_w sind den Molekulargewichten der gelösten Substanz bezw. des Wassers umgekehrt proportional. Bezeichnen wir letztere mit M und M_w, so wird:

$$k = \frac{R}{R_w} = \frac{M_w}{M}$$

oder wenn wir statt des Molekulargewichts des speciellen Lösungsmittels Wassers dasjenige eines beliebigen M_l einführen wollen:

$$k = \frac{M_l}{M}$$

Bei Einführung dieses Wertes wird das Wüllner'sche Gesetz Gl. VI.

$$\frac{p_o - p_h}{p_h} = \frac{M_l}{M} \cdot \frac{s}{w}$$

entsprechend den Versuchen von Raoult. Diese Formel liegt den Bestimmungen des Molekulargewichtes aus der Dampfdruckerniedrigung zu Grunde, wie sie in direkter Weise z. B. nach Dieterici (Wied. Ann. **50**, p. 47, 1893; **62**, p. 620, 1897; **67**, p. 859, 1899) oder nach A. Smits (Ztsch. f. physik. Ch. **39**, p. 385, 1902) ausgeführt werden kann.

Helmholtz hat in seinen Notizen anknüpfend an Gleichung (XIII) Andeutungen einer weiteren, aus der freien Energie hergeleiteten Ausführung der Theorie der Lösungen gegeben, welche durch Hinzufügung von Gl. (XVI) eine vollständige Theorie der verdünnten Lösungen ergeben.

§ 5. Weitere Betrachtungen zu dem neuen Beweise.

Der Beweis des vorigen § lässt sich, wie zu Eingang desselben hervorgehoben, verwirklichen nur, wenn die Dampfspannung des Gelösten sehr gross ist, gegenüber derjenigen des Lösungsmittels. Man pflegt ja aber in der Thermodynamik häufig Beweise anzuwenden auch auf Fälle, bei denen streng

genommen die Gültigkeitsbedingungen des Beweises nicht erfüllt sind, welche Fälle aber principiell in dieselbe Kategorie gehören und solchen anderen Fällen, in denen die Bedingungen als erfüllt angesehen werden können. Der Kirchhoff'sche Process des § 1 könnte ja auch nur bei solchen Lösungen ausgeführt werden, bei denen die Dampfspannung des Gelösten gleich Null wäre, was streng genommen ebenfalls nie erfüllt ist. Trotzdem könnte man sich aber vielleicht doch sogar theoretisch eine Lösung denken, für welche bei einer sehr extremen Temperatur die Dampfspannung des Gelösten gross wäre gegenüber derjenigen des Lösungsmittels; bei einer im entgegengesetzten Sinne extremen Temperatur umgekehrt.

Die Bedenken, die mir von Seiten eines sehr geschätzten Fachgenossen wegen der beschränkten Ausführbarkeit des im vorigen § angegebenen Processes geäussert wurden, haben mich veranlasst, den Process dahin zu verallgemeinern, dass sowohl der Druck π_1 des Gelösten — nennen wir es auch weiterhin Gas — als auch die Dampfspannung π_2 des Lösungsmittels — nennen wie es auch weiterhin Wasser — in Betracht kommen.

Wir wollen dann in Bezug auf die Partialdrucke π_1 und die Volumina des Gases denselben Process wie in § 4 vornehmen. Dabei können wir uns vorbehalten, mit der entnommenen feuchten Gasmenge nach der Trennung von der concentrirteren Gaslösung bis zur Reduction auf den mit p bezeichneten Partialdruck über der verdünnteren Gaslösung beliebige reversible Zwischenprocesse vorzunehmen; wenn wir nur schliesslich beim Partialdruck $\mathfrak{p}$ die Gasmenge in die verdünntere Lösung bringen, ist die Arbeitsleistung, soweit sie vom Partialdrucke des Gases herrührt:

$$\delta m \cdot \Sigma \cdot \pi_1 dv$$

dieselbe wie in § 4 berechnet.

Einen Zwischenprocess, wie wir ihn uns soeben vorbehalten haben, müssen wir nun auch in der That mit dem feuchten, der concentrirteren Lösung entnommenen Gasquantum vornehmen. Denn die Dampfspannung über dieser ist kleiner, als

über der verdünnteren; nun muss aber sogar noch (siehe § 4) vom Partialdruck des Gases $\mathfrak{P}$ bis zu $\mathfrak{p}$ ausgedehnt werden; also wird ohne Weiteres das feuchte Gas nicht die nötige Dampfspannung haben, um in Gleichgewichtsberührung mit der verdünnteren Gaslösung gebracht werden zu können. Deswegen füge ich folgenden Zwischenprocess ein, zu welchem eine Hülfslösung einer anderen Substanz erforderlich ist; diese Hülfslösung soll von solcher Concentration gewählt sein, dass über ihr die Partialspannung des Wasserdampfs dieselbe ist, wie über der concentrirteren Gaslösung, während die Hülfslösung das Gas nicht absorbiren soll. Nachdem ich, wie in § 4, der concentrirten Gaslösung die Menge δm an feuchtem Gas entnommen habe, trenne ich letzteres von der Gaslösung; bringe es mit der Hülfslösung in Berührung und dehne das feuchte Gas weiter aus, bis es der Hülfslösung ein Quantum Wasserdampf entnommen hat, welches durch folgende Bedingung gegeben ist: wenn ich das feuchte Gas nunmehr auch von der Hülfslösung trenne und auf den Partialdruck $\mathfrak{p}$ des Gases bringe, muss die Dampfspannung gerade gleich der höheren über der verdünnteren Lösung sein. In Bezug auf den Partialdruck des Wasserdampfes ist, wie man sieht, der Uebergang von der Berührung mit der concentrirteren Gaslösung zu der Berührung mit der Hülfslösung ganz gleichgültig. In Bezug auf die vom Partialdruck π_2 des Wasserdampfes herrührende Arbeitsleistung ist daher der ganze Process vollkommen analog dem von § 1, wo nur statt p_h der Dampfdruck über der concentrirteren, statt p_o der Dampfdruck über der verdünnteren Gaslösung zu setzen ist.

Insgesammt haben wir als Resultat unseres mit dem feuchten Gase vorgenommenen Processes, dass sowohl eine Gasmenge δm der concentrirteren Gaslösung, als auch eine gewisse Wassermenge δw teils derselben, teils der Hülfslösung, beide von derselben Dampfspannung entnommen und der verdünnteren Gaslösung zugeführt wurde. Wir haben also die Processe des § 1 und des § 4 nunmehr in e i n e m vereinigt. Die dabei stattfindende äussere Arbeitsleistung erhält den Wert:

$$\delta m \Sigma \pi_1 dv + dw \Sigma \pi_2 dv$$

Setzt man die aus den Helmholtz'schen Ausdrücken für die Aenderungen der freien Energie folgenden Arbeitswerte ein, so wird das 2. Glied, wie es aus § 1 und Gl. V § 2 folgen würde, identisch gleich dem in der soeben angegebenen Weise abgeleiteten Wert. Das 1. Glied erhält aus der freien Energie berechnet den in (XIII) angegebenen Wert; aus dem jetzigen Process denselben wie in § 4, sodass also wie dort die Gleichung (XVI) resultirt.

Osmotischer Druck und semipermeable Membranen werden, wie man sieht, in meinem Beweise nicht benutzt. Für die Ableitung von (XVI) sind auch die Ableitungen des § 3 nur bis zu (XIII) einschl. erforderlich. Mit (XVI) hat man dann aber weiter schon die vollständige Begründung der Theorie verdünnter Lösungen; die in (XIV) und (XV) abgeleitete Analogie mit dem Gaszustande spielt nur die Rolle eines anschaulichen Vergleichs.

In der anschliessenden Geschäftssitzung wurden die Herrn Dr. med. John Seemann, Assistent am physiologischen Institut und Dr. med. Otto Hess, Oberarzt der medicinischen Klinik durch vorschriftsmässige Kugelung zu ausserordentlichen Mitgliedern der Gesellschaft gewählt.

Aufgelegte Schriften:

Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt 1901. Heft 15 u. 16 (2 Hefte).
Den norske nordhavns-expedition 1876—1878. XVIII. Zoologi. Mollusca III.
Deutsche botanische Monatsschrift. 20. Jahrg. 1902. Nr. 1.
Sars. An account of the crustacea of Norway. Vol. IV. Part. III u. IV. 1902.
Bulletin of the New-York public Library. Vol. 6. Nr. 1. Jan. 1902.
Smithsonian miscellaneous collections. Vol. XLII. 1901.
Memoirs and proceedings of the Manchester litterary and philosophical society. 1901—1902. Vol. 46. part. II. Manchester 1902.
Atti della società toscana di scienze naturali residente in Pisa. Processi Verbali XII. Juli 1901. XIII. 1902—1903.
Geological survey of Canada. General Index to the reports of progress. 1863 to 1884. Ottawa 1900.
Rendiconto dell' Accademia delle scienze fisiche e matematiche (Sezione della società reale di Napoli) ser. 3. Vol. VIII. fasc. 1. Januar 1902.
Bulletin of the Illinois State Laboratory of Natural History. Vol. VI. Sept. 1901. Article II.
Bulletin of the Wisconsin Natural history Society. Vol. 2 (new series). Jan. 1902. No 1.
The American Naturalist. Vol. 36. No. 422. Febr. 1902.
Bulletin de la société impériale des naturalistes de Moscou. 1902. No. 1 u. 2.
Der neue Zolltarif und die Lebenshaltung des Arbeiters. 1902.
Verhandlung der k. k. geologischen Reichsanstalt. Jahrg. 1901. Schluss mit Umschlag und Titel. 17/18.
Sitzungsberichte der Gesellschaft für Morphologie und Physiologie in München. XVII. 1901. Heft 1.
Atti della R. Accademia dei Lincei 1902. 5. ser. Rendiconti. Classe di scienze fisiche matematiche e naturali. Vol. XI. fasc. 3. 4.
Bergens Museums Aarbog 1901. 2 det Hefte.
Bergens Museum. Aarsberetning for 1901.
Rovartani Lapok. IX Kötet. 2. Füzet. Febr. 1902.
Rendiconto dell' Accademia delle scienze fisiche e matematiche (Sezione della società reale di Napoli). Ser. 3. Vol. VIII. Fasc. 2. Februar 1902.
Leopoldina. 1902. No. 1. 2.
Bericht über die Feier von Rudolf Virchow's 80. Geburtstag am 13. Oktober 1901.

R. Virchow, Zur Erinnerung. Blätter des Dankes für meine Freunde.

Bulletin of the Museum of Comparative Zoology at Harvard College. Vol. 38. Geological Series. Vol. V. No. 5 u. 6.

Bulletin of the New-York public library. Astor Leno and Tildes foundations. Vol. VI. Number 2. February 1902.
Number 3. March 1902. Number 4. April 1902.

Atti della Reale Accademia dei Lincei. 1902. 5. Ser. Rendiconti. Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali. 2. März 1902. 11. Fasc. 5; 16. März. Fasc. 6; 6. April. Fasc. 7; 20. April. Fasc. 8.

Verhandlungen des botanischen Vereins der Provinz Brandenburg. 43. Jahrg. 1901. Berlin 1902.

Jahresbericht des Vereins für Naturkunde zu Zwickau in Sachsen 1899. Zwickau 1901.

Memoirs and proceedings of the Manchester Literary and philosophical society 1901/02. Bd. 46. Heft 3 und Heft 4. (2 Hefte).

The American naturalist. Vol. 36. Nro. 423 März 1902. Nro. 424. April 1902.

Thirty-first annual report of the board of trustees of the Ohio-State University to the governor of Ohio for the year ending. June 30. 1901. Parts I. II. (2 Exemplare). Columbus 1901.

Smithsonian miscellaneous collections. Vol. 43. Washington 1901.

18. Annual report of the bureau of american ethnology to the secretary of the Smithsonian institution 1896/97 by J. W. Powell, director. Part. 2. Washington 1899.

Sitzungsberichte und Abhandlungen der naturwissenschaftlichen Gesellschaft Isis zu Bautzen 1898—1901. Bautzen 1902.

Verhandlungen der k. k. geol. Reichsanstalt. 1902. No. 1. 2. 2 Hefte.

Leopoldina. XXXVIII. No. 3. März 1902.

Deutsche botanische Monatsschrift. 20. Jahrg. No. 2. Febr. 1902. No. 3. März.

Schriften der physikalisch-ökonomischen Gesellschaft zu Königsberg i. Pr. 42. Jahrg. 1901.

G. O. Sars. An account of the crustacea of Norway. Vol. IV. Copepoda calandoida. Part. V und VI.

Bericht der meteorologischen Commission des naturforschenden Vereins in Brünn. Ergebnisse der meteorologischen Beobachtungen im Jahre 1899. Brünn 1901.

Verhandlungen des naturforschenden Vereins in Brünn. 39. Bd. 1900. Brünn 1902.

Bericht über die Thätigkeit der St. Gallischen naturwissenschaftlichen Gesellschaft während des Vereinsjahres 1899—1900. St. Gallen 1901.

Rendiconto dell' accademia delle scienze fisiche e matematiche (Sezione della società reale di Napoli). Ser. 3. Vol. VIII. Fasc. 3. März 1902.

Rovartani Lapok. IX. Kötet. 3. Füzet. März 1902. 4. Füzet. April 1902.

Anotationes zoologicae japonenses. Vol IV. Part. II. März 1902.

Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Basel. Bd. 13. Heft 3. Basel 1902.

Nebst einem Anhang: Zur Erinnerung an Tycho Brahe 1546—1601.

Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt. 1902. No. 3 u. 4.

Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. Br. 12. Bd. Freiburg i. Br. 1902.

Sitzungsberichte der medizinisch-naturwissenschaftlichen Sektion des Siebenbürgischen Museumsvereins. I. Aerztliche Abtheilung. 26. Jahrg. 1901. 23. Bd.

Bulletin of the University of Montana. Nro. 3. Biological series. Nro. 1. Missoula Mont. 1901.

Bulletin of the Wisconsin Natural History Society. Vol. 2. (New Series) Nro. 2. April 1902.

Bulletin of the Museum of Comparative Zoology at Harvard College. Vol. 39. Nro. 2. Cambridge 1902.

Abhandlungen, herausgegeben von der Senkenbergischen Naturwissenschaftlichen Gesellschaft. 26. Bd. 3. u. 4. Heft.

Acta societatis pro fauna et flora fennica. Bd. 26. 28. 29. Helsingfors 1897—1900.

Meddelanden af societas pro fauna et flora fennica. 1899—1900. Helsingfors 1900—1901.

Memoirs and proceedings of the Manchester Litherary philosophical society 1901—1902. Vol. 46. Part. V. Manchester 1902.

Sitzungsberichte u. Abhandlungen der naturwissenschaftlichen Gesellschaft Isis in Dresden. Jahrg. 1901, Juli, Decbr. Dresden 1902.

Ausgegeben am 21. Juli 1902.

Sitzungsberichte

der Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften

zu

Marburg.

Nro. 6 Juli 1902

In der ordentlichen Sitzung vom 23. Juli hielt Herr Max Bauer seinen angekündigten Vortrag:

Ueber indischen Laterit und über einige hessische Mineralien.

Herrn Dr. Hugo Warth in Birmingham, dem langjährigen Mitgliede der Geological Survey of India verdanke ich eine Anzahl Proben von Laterit von Ootacamand in den Nilgiri's im südlichen Indien, die er durch Herrn Dr. Hooper von dort zugesandt erhalten hatte. Die Persönlichkeit meines Gewährsmanns bürgt dafür, dass wirklich echter, indischer Laterit vorliegt, und dass keine Verwechslung mit einer anderen Substanz angenommen werden darf. Ich habe die Proben mikroskopisch untersucht und im Wesentlichen sie völlig übereinstimmend gefunden mit dem Laterit von den Seyschellen, die ich früher untersucht habe (N. Jahrb. f. Min. 1898. II. 193 ff.). Man bemerkt u. d. M. vollkommen undurchsichtige Stellen von verschiedener Form, die den festen dunkelkirschrothen Parthien der Stücke entsprechen; dazwischen farblose krystallinisch-schuppige Flecken, die in der Beschaffenheit ganz mit den (l. c.) beschriebenen übereinstimmten. Sie gehören zu den mehr lockeren und heller gefärbten Theilen der Stücke, die zwischen dem festen dunkelkirschrothen Gerippe derselben eingeschlossen liegen.

Auf runden Hohlräumen, die stets nur sehr beschränkten Umfang haben, sieht man äusserst zierliche winzige Krystallplättchen sitzen, die in keiner Weise von der farblosen Hauptmasse der Schliffe sich unterscheiden. In einigen Schliffen ist weiter nichts zu erkennen, in einigen anderen bemerkt man einzelne unregelmässige scharfkantige Quarzkörnchen, sowie auch einige wenige ziemlich frische Feldspath-(Plagioklas-)Körnchen von derselben Form. Irgend eine Gesteinsstruktur ist nicht wahrzunehmen, der Laterit, von dem die Proben genommen sind, ist wohl nicht mehr ganz auf seiner ursprünglichen Lagerstätte, sondern schon etwas geschwemmt, aber doch nur wenig, wie die ganz scharfen Ecken und Kanten der eingeschlossenen spärlichen Mineral-, besonders Quarzkörnchen zeigen.

Vergleicht man den geschilderten Befund mit dem vom Seyschellenlaterit beschriebenen, so wird man sofort den Gedanken fassen, dass man es beim indischen Laterit wie bei dem letzteren mit einem Gemenge von farblosem, höchstens durch beigemengte Eisenbestandtheile stellenweise etwas bräunlich gefärbtem Hydrargillit zu thun habe, dem härtere und festere Parthien irgend eines Eisenoxyds (resp. Eisenhydroxyds) zwischengelagert sind. In den zierlichen Drusen auf den kleinen Hohlräumen wäre dann der Hydrargillit zur Ausbildung von an den Enden regelmässig begrenzten Krystallen gelangt, wie dies ja in dem Bauxit aus der Giessener Gegend und von anderen Orten längst bekannt ist (l. c. pag. 210), im Laterit der Seyschellen aber nicht beobachtet werden konnte.

Zur Entscheidung dieser Fragen hat Herr Dr. Warth mit einem der Laterite (leider einem nicht vorher mikroskopisch geprüften) eine Analyse angestellt und folgendes Ergebniss erhalten:

Al_2O_3	35,47
Fe_2O_3	34,45
H_2O	19,00
SiO_2	10,44
TiO_2	0,13
P_2O_5	Spur
CaO	0,40
	99,89

Die Kieselsäure besteht jedenfalls zu einem guten Theil aus Quarz. Herr Dr. Warth hat 3,05 % der Substanz ausdrücklich als Quarz constatiert und ich habe diese Bestimmung an einer mir übersandten Probe vollständig bestätigen können. Wie der Rest der SiO_2, etwa 7 ½ %, zu deuten ist, bleibt vorläufig noch unsicher, vielleicht ist es ein Ueberrest des noch nicht völlig zersetzten Urgesteins, worauf ja auch der mikroskopische Nachweis von Feldspathkörnchen hindeutet.

Jedenfalls ergiebt die Analyse mit Sicherheit, dass auch der Laterit der Nilgiri's in der Hauptsache eine SiO_2-freie Substanz und zwar ein mit Eisenbestandtheilen mechanisch gemengtes Thonerdehydrat ist und zwar wohl auch hier mit grösster Wahrscheinlichkeit Hydrargillit. Berechnet man nämlich die für 35,47 Theile Al_2O_3 zur Bildung von Hydrargillit ($3\,H_2O \cdot Al_2O_3$) erforderliche Menge H_2O, so erhält man 18,8 Theile, die fast ganz genau den 19,0 Theilen der Analyse entsprechen. Demgemäss würde das Eisenoxyd wasserfrei sein müssen. Dies lässt schon die dunkelkirschrothe Farbe vermuthen; es wird durch eine Probe im Kolben bestätigt, die nur ganz geringe Spuren von H_2O ergab.

Hoffentlich werden uns bald fernere Analysen auch über die Natur indischer Laterite von anderen Fundorten Aufschluss geben. Schon jetzt wird man aber mit einiger Wahrscheinlichkeit vermuthen dürfen, dass die anderen indischen Laterite von denen aus den Nilgiri's nicht verschieden sein werden, sodass der Laterit überhaupt ganz allgemein als ein unreiner Hydrargillit wie der Bauxit wird bezeichnet werden dürfen. Selbstverständlich muss das Bestreben bestehen bleiben, auch passende Lateritproben aus anderen Ländern der allseitigen Untersuchung zu unterziehen.

Weiter berichtet der Redner über Schwerspath und Pseudomorphosen von Brauneisenstein nach Eisenspath im Buntsandstein von Marburg; über Kalkspath im Basalt der Gegend von Obergrenzebach bei Ziegenhain; über Anatas und Datolith im

zersetzten Diabas an der Strasse von Biedenkopf nach Marburg gegenüber von Friedensdorf und über die Mineralien und Erze der Grube Amelose bei Mornshausen a Dautphe.

In derselben Sitzung (23. Juli) hielt Herr Hans Meyer den angekündigten Vortrag:

Ueber Diurese.

Ueber das Wesen der Harnabscheidung stehen sich zwei Theorieen gegenüber; nach der einen, zuletzt besonders von Heidenhain vertretenen, handelt es sich um einen rein secretorischen Vorgang, indem Wasser und Salze im Glomerulus, die anderen, specifischen Harnbestandtheile in den Tubulis abgesondert werden, sodass die Summe beider Secrete den ausfliessenden Harn darstellt. Nach der andern, von Ludwig aufgestellten und von seinen Nachfolgern modificirten Theorie findet in der Niere neben der wesentlich von mechanischen Bedingungen des Kreislaufs abhängigen Glomerulusabsonderung (Wasser und freigelöste Gase und Crystalloide incl. $\overset{+}{U}$) und der davon unabhängigen und getrennten Secretion sonstiger Harnbestandtheile auch noch ein Eindickungs-, ein Aufsaugevorgang in den Kanälchen statt, durch den erst das dünne, dem Blutwasser etwa entsprechende Glomerulussecret die Concentration des Harnes erlangt.

Die letztere Anschauung findet ihr Analogon bei den Vorgängen im Darm, wo die reichlichen dünnflüssigen Ausscheidungen des Magens und Dünndarms im Dickdarm durch Resorption eingedickt werden. Zusatz von Salzen zum Darminhalt hindert die Eindickung, und zwar wirkt in diesem Sinne aus bekannten Gründen Glaubersalz stark, Kochsalz schwach. Brächte man nun isosmotische Mengen dieser Salze ins Blut von Thieren, so könnte erwartet werden, dass sie — der Ludwigschen Theorie entsprechend — ähnlich wie im Darm

auch in der Niere wirken würden, d. h. dass Glaubersalz in ihr eine stärkere Diarrhoe als Kochsalz hervorrufen würde. Versuche, die Herr Dr. Halsey in dieser Art vor zwei Jahren im pharmakologischen Institut angestellt hat, ergaben in der That das erwartete Resultat. Die Versuche wurden wegen Fortberufung des Herren Halsey abgebrochen und nicht veröffentlicht; es sind indes seither von anderer Seite — von Gottlieb und Magnus in Heidelberg und namentlich von Cushny in Michigan — die gleichen Experimente mit dem gleichem Erfolge ausgeführt und von dem letzteren Autor auch in dem hier ausgesprochenen Sinne gedeutet worden.

Einen andern Weg zur Klärung boten die bekannten Versuche von Ribbert, der nach Exstirpation des Nierenmarks an Kaninchen den Harn in vermehrter Menge, wasserhell und anscheinend sehr dünn ausscheiden sah. Diese Versuche wurden hier von Herrn Dr. Hausmann mit einer etwas abgeänderten Operationstechnik von neuem aufgenommen. Die mit Hafer gefütterten Thiere, deren rechte Niere vorher entfernt, deren linke Niere operirt worden war, entleerten, ganz wie Ribbert es fand, eine mitunter auf das 3—4 fache gesteigerte Harnmenge, und der vor der Operation dunkle, leimige Harn von einer Dichte von 1040—1050 wurde alsbald dünnflüssig, hell und zeigte eine Dichte von 1009—1011. Die Analyse ergab das bemerkenswerthe Resultat, dass, wie auch der Gehalt des Normalharns an $Cl : N$ gewesen sein mochte, er nach der Operation sich immer auf eine Höhe einstellte, die dem entsprechenden Gehalte des Blutes d. h. eines aus dem Blut abgeschiedenen eiweissfreien Filtrates nahe kam. Die Untersuchung solcher Nieren, die gelegentlich Herr Disse die Güte hatte auszuführen, ergab, dass sicher nur ein Theil, vielleicht ein kleiner Theil der Nierenrinde d. h. der Glomeruli mit Blut gespeist war und functioniert hatte; der Rest war unter den Folgen der Operation — Gefässverletzungen, Compression — ausser Function gesetzt. Daher auch die Harnmenge keineswegs so gross war, als bei der Arbeit der ganzen Nierenrinde wäre zu erwarten gewesen,

und daher wohl auch die kurze, drei Tage kaum übersteigende Lebensdauer der operirten Thiere. Der Erfolg steht mit der Ludwigschen, nicht aber mit der Heidenhainschen Theorie im Einklang. — Endlich haben wir von einer ganz anderen Seite versucht, dies Problem anzugreifen. Wenn man annimmt, dass das ungebundene Blutwasser mit den in ihm frei gelösten Crystalloiden von Salzen, Harnstoff, im Glomerulus abgesondert wird, so ist zu erwarten, dass mit gesteigerter Wasserabscheidung („Filtration") auch jene Stoffe in vermehrter Menge ausgeschieden werden; andere Substanzen hingegen, die im Blutplasma colloid gebunden sind, wie etwa die Harnsäure, dadurch keine Aenderung erfahren dürften, da sie vom Wasserstrom unabhängig und in anderer Weise durch specifische Zellsecretion entleert werden. Herr Dr. Loewi hat eine Methode ausgearbeitet, diese Frage zu entscheiden. Es wurde bei Menschen und Versuchsthieren die in der Vorperiode gleichbleibende Normalausscheidung bestimmt von Harnstoff, Chloriden, Phosphaten, Harnsäure und endlich von Zucker bei Panceras- bei Phloridzin- und bei Injectionsdiabetes; dann wurde die Diurese gesteigert durch reichliche Wasserzufuhr oder durch Diuretica (Salpeter, Coffein). Das Resultat war nun, dass mit der Diurese immer stieg und fiel die Ausscheidung der Chloride und des Harnstoffs, dagegen unter keinen Umständen die der Harnsäure und der vom Organismus producirten Phosphorsäure, will sagen ausdrücklich der vom Organismus producirten; denn wurde freies Phosphat ins Blut injicirt, so folgte dieses im Blut frei gelöste dem gleichen Gesetz wie *N*, *Cl* und $\overset{+}{U}$. Und ganz so verhielt sich auch der Zucker; bei dem Pankreas diabetes besteht ebenso wie nach Zuckerinjection ins Blut Hyperglykaemie, freier im Blut nicht gebundener Zucker; in beiden Fällen bewirkt die künstliche verstärkte Diurese auch Vermehrung des Zuckers im Harn. Im Phloridzindiabetes aber ist der Zuckergehalt des Blutes nicht erhöht, der Zucker in normaler Art im Blutplasma als Jecorin und dergl. gebunden; er wird durch specifische

Nierenthätigkeit unter der Phoridzinwirkung aus dem Blut abgeschieden und secernirt: dieser Phloridzindiabetes erfährt durch Diuretica gar keine Steigerung.

Damit scheint uns bewiesen erstlich, dass die Abscheidung von Kochsalz, Harnstoff, Pankreaszucker einerseits, von Phosphaten, Harnsäure, Phloridzindiabeteszucker andererseits von einander ganz verschieden sind; erstere Stoffe mit dem Wasserstrom im Glomerulus steigen und fallen, letztere für sich durch das Nierenparenchym secernirt werden. Und zweitens, dass diese eigentliche Nierensecretion durch keines der untersuchten harntreibenden Mittel gesteigert werden kann, die Wirkung dieser Diuretica daher auch nicht auf Steigerung der Drüsenthätigkeit der Niere beruhen kann; man müsste denn die gezwungene und ganz unwahrscheinliche Annahme machen wollen, dass die „gereizten Nierenelemente" immer nur einzelne bestimmten Antheile ihres Secretes in vermehrter Menge ausstossen, die andern aber nicht.

Sollte nun von einem Diureticum sich nachweisen lassen, dass es unter Umständen vermehrte Diurese bewirken kann auch ohne Steigerung der Glomerulusfiltration, ohne Aenderung der Nierendurchblutung, so bliebe für eine derartige, man könnte sagen specifische Diurese nur eine Erklärung: die Behinderung der Resorption, die Diarrhöe in den Kanälchen. Ein solcher Nachweis aber ist in der That von Gottlieb und Magnus für die diuretische Wirkung von Kochsalz, Harnstoff und auch von Coffein gegeben worden.

Aufgelegte Schriften:

Leopoldina. Heft 38. No. 4. Halle 1902.

Sitzungsberichte des Aerztlichen Vereins München. XI. (1901). München 1902.

Verhandlungen des Naturhistorischen Vereins der preuss. Rheinlande, Westfalens u. des Regbez. Osnabrück. 58. Jahrgang. 1. u. 2. Hälfte. Bonn 1901 u. 1902.

Sitzungsberichte der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- u. Heilkunde zu Bonn. 1901. 1. u. 2. Hälfte.
Bonn 1901 u. 1902.

Annalen des k. k. Naturhistorischen Hofmuseums. Jahresbericht für 1900. Wien 1901.

Mittheilungen aus der medizinischen Facultät der kaiserl.-japanischen Universität zu Tokio. V. Bd. No. II.
Tokio 1901.

Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt 1902. No. 5 u. 6. Wien.

Deutsche Botanische Monatsschrift. Herausg. v. Leimbach. 20. Jahrg. 1902. No. 4. Arnstadt.

Bulletin of the New-York public library Astor Lenox and Tilden foundations. VI. Bd. No. 5. Mai 1902.
New York 1902.

Bulletin of the University of Kansas. II. Bd. No. 7. Kansas University. Quarterly. X. Bd. No. 3. Juli 1901.
Lawrenie 1902.

Bulletin of the Museum of Comparative Zoology at Harvard College. 40. Bd. No. 1.
Cambridge Mass. U. S. A. 1902.

Atti della Reale Accademia dei Lincei Anno 1902. 5. Serie. Rendiconti classe de scienze fisiche, matematiche e naturali. XI. Bd. 9. Heft. Mai. 10. Heft Juni. Roma 1902.

Proceedings of the American Academy of arts and sciences. 37. Bd. No. 6—14. Septbr. 1901—Februar 1902.

Proceedings of the American Philosophical Society held at Philadelphia for promoting useful knowledge. 40. Bd. No. 167. Decbr. 1901. Philadelphia 1901.

Memoirs of the Museum of comparative zoology at Harvard College. 26. Bd. Nr. 1—3.
Cambridge U. S. A. 1902.

United states Geological Survey (Charles D. Walcott Director). 21. Annual Report 1899—1900. II. III. IV. Theil geb.
Washington 1900 u. 1901.

Mycological Notes by G. G. Lloyd. No. 5—8.
Cincinnati O. Decbr. 1900 bis Novbr. 1901.

Ausgegeben am 31. Juli 1902.

Sitzungsberichte

der Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften

zu

Marburg.

Nro. 7 November 1902

In der ordentlichen Sitzung vom 12. November hielt Herr F. Schenck seinen angekündigten Vortrag

Zur Lehre von der Summation der Zuckungen.

Die Versuche, von denen der Vortragende berichtet, sollten Antwort geben auf die Frage, ob die bei Doppelreizung eines Muskels erhaltene Curve der summirten Zuckungen übereinstimmt mit einer Curve, die dadurch erhalten werden kann, dass man zwei um den Betrag des Reizintervalls von einander entfernt liegende Einzelzuckungscurven durch Addition der zeitlich zusammenfallenden Ordinatenhöhen miteinander combinirt. Diese Frage ist in der bisher erschienenen Literatur nur kurz gestreift, aber noch nie eingehend erörtert worden.

Die Versuche wurden mit isometrischen Zuckungen angestellt, weil die Curven isometrischer Zuckungen den physiologischen Contractionsact reiner zum Ausdruck bringen, die Versuche mithin weniger vieldeutig machen, als die Curven isotonischer Zuckungen, welch' letztere den Contractionsact durch physikalische Begleit- und Folgeerscheinungen der Contraction, wie Nachschrumpfungen, rein passive Bewegung der Muskelmasse und der angehängten Last bei der Wiederverlängerung, und dergleichen, complicirt liefern.

Als Präparate wurden meist Froschgastrocnemien benutzt, die Anfangsspannung betrug meist 10 gr. Gereizt wurde mit Öffnungsinductionsströmen. Die Versuchsanordnung wich im Übrigen nicht wesentlich von der früherer Autoren ab.

Die Resultate, welche mit Präparaten von frischen lebhaften Fröschen erhalten wurden, sind in folgende Sätze zusammenzufassen:

1) Ist das Reizintervall so klein, dass die Wirkung des zweiten Reizes in den ersten beiden Dritteln des Anstiegs der ersten Curve beginnt, so liegt die Doppelzuckungscurve in ihrem ersten Teile tiefer als die Combination der Einzelzuckungscurven, in ihrem letzten Theile dagegen höher. Der Punct, in dem die Umkehr des Lageverhältnisses eintritt, liegt zeitlich etwas später, als der Gipfelpunct der ersten Einzelzuckungscurve.

2) Ist das Reizintervall grösser, so dass die Wirkung des zweiten Reizes im letzten Drittel oder im Abstieg der ersten Einzelzuckungscurve beginnt, so liegt die Doppelzuckungscurve ganz über der Combination der Einzelzuckungscurven, und zwar um einen Betrag, der auf dem Curvengipfel oft der höchsten Erhebung einer Einzelzuckungscurve gleichkommt.

3) Die Erscheinung, dass die Doppelzuckungscurve ganz oder theilweise höher liegt, als die Combination der Einzelzuckungscurven fällt demnach hauptsächlich in den Zeitabschnitt, der etwa dem Abstieg der ersten Einzelzuckungscurve entspricht. Diese Erscheinung tritt weniger deutlich auf, oder fehlt ganz bei isometrischen Zuckungen mit grösseren Anfangsspannungen, bei isotonischen Zuckungen, besonders wenn die Belastung gering ist, bei Präparaten von schwachen Fröschen, und bei ermüdeten Muskeln.[1])

---

1) Hier ist nur über die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchung in Kürze berichtet worden, weitere Einzelheiten werden in einer ausführlicheren Publication mitgeteilt werden. Nur eins sei noch kurz hervorgehoben: Die von v. Kries beobachtete Erscheinung, dass die Gipfelzeit der summirten Zuckung verfrüht ist gegen die der Einzelzuckung, trat nicht immer auf; im Gegentheil zeigte sich sehr oft bei den frischen Präparaten die Gipfelzeit der summirten Zuckung verspätet.

Was die Deutung dieser auffallenden Erscheinung anlangt, so muss die Möglichkeit discutirt werden, dass entweder der Erschlaffungsprocess der ersten Zuckung durch die zweite Reizwirkung verzögert wird, oder dass die auf die zweite Wirkung allein entfallende Spannung grösser ist, als bei einer Einzelzuckung. Wenn letzteres der Fall wäre, so müsste erwartet werden, dass der grösseren Spannung entsprechend auch ein grösserer Kraftaufwand auf die zweite Wirkung entfiele, da ja nach bisher vorliegenden Untersuchungen[2]) bei isometrischem Contractionsacte die entwickelte Spannung dem in der Wärmeentwicklung gemessenen Kraftaufwande proportional ist. Nun entfällt aber bei Summation isometrischer Zuckungen auf die zweite Wirkung niemals mehr, sondern in der Regel weniger, höchstens gerade so viel Wärmeentwicklung, als auf eine Einzelzuckung.[3]) Demnach ist es unwahrscheinlich, dass auf die zweite Wirkung der Doppelzuckung mehr Spannung entfällt, als auf eine Einzelzuckung; es scheint vielmehr die in Rede stehende Erscheinung dadurch bedingt zu sein, dass durch die neu auftretenden contractilen Kräfte der Erschlaffungsprocess der voraufgegangenen Zuckung verzögert wird.

Im Sinne dieser Auffassung erklärt sich auch die Beobachtung, dass jene Erscheinung bei Ermüdung des Muskels nicht mehr auftritt. Bei der Ermüdung fällt nämlich die für die Summation günstige Beeinflussung des ersten Erschlaffungsprocesses durch die zweite Wirkung fort, weil jener Erschlaffungsprocess schon durch den Vorgang der Ermüdung verzögert worden ist.

---

2) Störring, G. W., Experimentelle Beiträge zur Thermodynamik des Muskels, Inaug.-Dissert. Würzburg. 1897.

3) F. Schenck und G. Bradt, Über die Wärmebildung bei summirten Zuckungen. Pflügers Archiv. Bd. 55. 1893.

Hierauf macht Herr Karl Schaum eine vorläufige Mitteilung

Ueber das Dampfstrahlphänomen,

und zeigt an der Hand von Blitzlichtaufnahmen, dass das Marckwald'sche Polonium in gleicher Weise kondensierend auf übersättigten Wasserdampf wirkt, wie die Radiumverbindungen nach den Versuchen von Herrn Prof. Richarz und Dr. Lemme. In einer späteren Sitzung soll ausführlich über diese Erscheinungen berichtet werden.

Aufgelegte Schriften:

Bulletin No. 3 of the Lloyd-Library of Botany, Pharmacy and materia medica. Mycological Series No. I. Cincinnati O. 1902.
The American Naturalist. Vol. 36. Nro. 425. May 1902.
Leopoldina. Heft 38. Nro. 5. Mai 1902.
Memoirs of the Museum of Comparative Zoology at Harvard College 4o. 27. Bd. No. 1. Cambridge 1902.
Smithsonian Contributions of Knowledge. No. 1309. 4°. Washington 1901.
Occasional papers of the Boston Society of Natural history. VI. Bd. Boston 1901.
Proceedings of the Boston Society of Natural history. 29. Bd. No. 15—18 und 30 Bd. No. 1—2. Boston 1901.
Verhandlungen des naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg. Neue Folge. 7. Bd. 1. Heft.
Jahrbuch des ungarischen Karpathenvereins. 29. Jahrg. 1902.
Societé des Naturalistes Luxembourgeois (Fauna). Comptes-Rendus des Séances. 11. Jahrg. 1901.
Sitzungsbericht der deutschen naturwissenschaftl. medizin. Vereins für Böhmen „Lotos" in Prag. Jahrg. 1901. Neue Folge. 21. Bd. (Prag 1901).
The American Naturalist. Vol. XXXVI. Nr. 426. Juni 1902.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Anno 1902. 5 te Serie Rendiconti. Classe de scienze fisiche, matemntiche e naturali. XI. Bd. 11./12. Lfg. 1. Semester. Roma 1902.
33. Bericht der Oberhessischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde. Giessen 1899—1902.
Bulletin of the Museum Comparative Zoology at Harvard College. 29. Bd. Nr. 3. Cambridge Mass. U. St. A. June 1902.

Bulletin of the New-York public library Astor Lenox and Tilden foundations. VI. Bd. Nr. 6. Juni 1902.
New-York 1902.

Rovartani Lapok Havi Folyóirat, XI. Bd. 5./6. Heft.
Budapest Mai/Juni 1902.

Helios. Abhandlungen aus dem Gesammtgebiet der Naturwissenschaften. XIX. Bd. Berlin 1902.

Mémoires de la société des naturalistes de Kiew. XII. Bd. 1. und 2. Lfg. Kiew 1902.

Memoirs and proceedings of the Manchester Literary and Philosophical society 1901/2. Manchester Juni 1902.

Deutsche botanische Monatsschrift. XX. Jahrg. 1902. Nr. 5.
Arnstadt.

Notizblatt des Vereins für Erdkunde und der grossh. hessischen geolog. Landes-Anstalt zu Darmstadt. IV. Folge. 22. Heft.
Darmstadt 1901.

Rendiconto dell' Accademia delle scienze fisiche e matematiche (di Napoli). Serie 3a. Vol. VIII. 4. u. 5. fasc. (April u. Mai 1902). Napoli 1902.

86. Jahresbericht der Naturforschenden Gesellschaft in Emden für 1900/1901. Emden 1902.

Jahresbericht des Vereins für Naturkunde zu Zwickau i. Sachsen.
Zwickau 1902.

Abhandlungen und Bericht 47. des Vereins für Naturkunde zu Cassel über das 66. Vereinsjahr 1901/1902.
Cassel 1902.

Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Societät in Erlangen. 33. Heft 1901. Erlangen 1902.

Bergens Museums Aarbog 1902. 1. Heft. Bergen 1902.

Verhandlungen der k. k. geolog. Reichsanstalt 1902. Nr. 7/8.
Wien 1902.

Atti della R. Accademia dei Lincei anno 1902. Rendiconto dell' Adunanza solenne del 1 Giugno 1902. II. Bd.
Roma 1902.

Mittheilungen aus dem naturwissenschaftlichen Verein für Neuvorpommern und Rügen in Greifswald. 33. Jahrg. 1901.
Berlin 1902.

Bulletin de la société de Géographie d'Alger et de l'Afrique du Nord. 6. Jahrg. 1901. 2.—4. Quartal. Alger 1901.

Vierter Bericht und Abhandlungen des Clubs für Naturkunde (Section des Brünner Lehrervereins) für das Jahr 1901/02.
Brünn 1902.

Journal of applied Microscopy and Laboratory Methods. Vol. V. June 1902. Number 6. Rochester N.-Y.

An account of the Crustacea of Norway by G. O. Sars IV. Bd. Copepoda, Calanoida 7. bis 10. Theil Centropagidae Diaptomidae. Mit 16 Tafeln. Bergen 1902. Lex. 8°. (Text englisch).

Archives du Musée Teyler II. Serie VIII. Bd. 1. Theil. Haarlem 1902. Lex. 8°.

Atti della Reale Accademia dei Lincei 1902. 5. Serie XI. Bd. Heft 1, (2. Semester) fasc. 8. Roma 1902. Lex. 8°.

Bericht des naturwissenschaftlichen Vereins zu Zerbst, vom Januar 1898 bis April 1902. 8°. Zerbst 1902.

Bulletin of the Wisconsin Natural History Society II. Bd. Nr. 3 Juli 1902. 8°. Milwaukee Wisc.

Bulletin de l'Académie des Sciences de St. Petersburg. V. Série. XIII. Bd. Nr. 4/5 (Novbr./Decbr. 1900). Lex. 8°. St. Petersburg 1900.

Dasselbe V. Série XIV. Bd. Nr. 1—5. (Jan./Mai 1901) Lex. 8°. St. Petersburg 1901.

Dasselbe V. Série XV. Bd. Nr. 1—5 (Juni/Decbr. 1901. Lex. 8°. St. Petersburg 1901.

Dasselbe V. Série. XVI. Bd. Nr. 1—3 (Jan./März 1902.) Lex. 8°. St. Petersburg 1902.

Bulletin of the New-York public Library Astor Lenox and Tilden foundations. VI. Bd. Nr. 7—10 (Juli/Octbr. 1902. New-York 1902.

Bulletin of the Chicago Academy of Sciences. II. Bd. Nr. III. (Baker, the Gross anatomy of Limnaea emarginata, Say).

Dasselbe IV. Bd. Nr. 1. (The palaeontology of the Niagaran limestone in the Chicago area: The Crinoidea by Stuart Weller) 8°. Chicago Juni 1900.

Bulletin of the University of Kansas: Science Bulletin I. Bd. Nr. 1—4. 8°. Lawrence Februar 1902.

Bulletin of the Museum of comparative Zoology et Harvard College. 38 Bd., 40. Bd. Nr. 2 u. 3. und 41. Bd. Nr. 1. 8°. Cambridge Mass. Juli 1902, Septbr. 1902, Octbr. 1902.

Catalogue des livres publiés par l'Academie impériale des sciences I. Publications en langue russe. St. Petersburg 1902.

Jahresbericht der Naturforschenden Gesellschaft Graubündens N. F. 45. Bd. 8°. Chur 1902.

Jahresbericht XXXI. des Vereins für Naturkunde in Oesterreich ob der Enns zu Linz a/D. Linz 1902.

Jahresbericht 79. der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur (für 1901). Breslau 1902.

Jahreshefte des Vereins für vaterländische Naturkunde in Württemberg, 58. Jahrg. Stuttgart 1902.

Beilage dazu: Verzeichniss der mineralogischen, geologischen, urgeschichtlichen und hydrologischen Literatur von Württemberg, Hohenzollern und den angrenzenden Gebieten. Stuttgart 1902.

Journal of applied Miscroscopy und Laboratory methods. V. Bd. Nr. 8—9 (Aug./Septbr. 1902). Rochester N.-Y. 1902.

Leopoldina, 38. Heft, Nr. 6—10 (Juni—Octbr. 1902). 4⁰. Halle 1902.

Mémoires de la Sociéte des Naturalistes de Kiew. XVI. Bd. 2. Liefg. (russisch). Kiew 1900.

Mittheilungen aus der medizinischen Fakultät der kaiserl. japanischen Universität zu Tokio. V. Bd., Nr. 4. Lex. 8⁰. Tokio 1902.

The American Naturalist, XXXVI. Bd. Nr. 427—430. (Juli 1902). Lex. 8⁰. Boston 1902.

Observations made at the Royal magnetical and meteorological Observatory at Batavia XXIII. Bd. 1900. Folio. Batavia 1902.

Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences XXXVII. Bd., Nr. 15—22. (Febr., März, April, Mai 1902).

Proceedings of the Academy of Natural Sciences of Philadelphia. 53 Bd., 3. Theil, (Septbr./Decbr. 1901) und 54. Bd., 1. Theil. Philadelphia 1902.

Proceedings of the American Philosophical Society held at Philadelphia. 41. Bd., Nr. 168/9, (Januar/April 1902. Philadelphia 1902.

Programm der Herzoglichen Technischen Hochschule Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig für 1902/3. Braunschweig 1902.

Sitzungsberichte der Gesellschaft für Morphologie und Physiologie in München. XVII. 1901 Heft 2. München 1902.

Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg. 1901 Nr. 1—7 und Titelblatt. Würzburg.

Tufts College Studies Nr. 7. Tufts College Mass. May 1902.

University of the State New-York: New-York State Museum. 52 u. 53. Annual Report (1898 I/II, 1899 I/II). 4 Bd. geb. Albany 1900/1901.

Verhandlungen des naturwissenschaftlichen Vereins in Karlsruhe. 15. Bd. 1901/02. Karlsruhe 1902.

Verhandlungen des Vereins für Natur- und Heilkunde zu Pressburg N. F. XIII. Bd. Jahrg. 1901. Pressburg 1902.

Bulletin of the Lloyd Library of Botany, Pharmacy and Materia medica. Mycological Series Nr. 2. (Bulletin Nr. 5). Cincinnati Ohio Juni 1902.

Dasselbe Bulletin Nr. 4. Pharmacy Series Nr. 1.
Cincinnati Ohio Juni 1902.

Mycological Notes by C. G. Lloyd. Nr. 9.
Cincinnati Ohio April 1902.

Proceedings of the Davenport Academy of sciences VIII. Bd. 1899/1900. Davenport-Jowa 1901.

Rendiconto dell' Accademia delle scienze fisiche e matematiche. 3. Ser. VIII. Bd. fasc. 6/7. Neapel 1902.

United States Geological Survey. 21. Jahresbericht 1899/1900. V. Bd. mit Kartenband und VII. Bd. geb.
Washington 1900 u. 1901.

United States Geological Survey: Reconnaisances in the Cap Nome and Norton Bay regions, Alaska in 1900.
Washington 1901.

United States Geological Survey: The Geology and Mineral resources of a portion of the Copper River District. Alaska by F. C. Schrader. Washington 1901.

Boletin de la Academia nacional de Ciencias en Cordoba XVII. Bd. 1. Liefg. Buenos Aires 1902.

Bulletin de la Société de Géographie d'Alger. 6. Jahrg. I. Quartal. Alger 1901.

Dasselbe. 7. Jahrg. I.—III. J. Alger 1902.

Extract du Bulletin de le Société zoologique de France. Jahrg. 1900. (Janet é'Esthétique dans les sciences de la nature). Paris 1900.

Extrait des Comptes rendus du Congrès international des habitations á bon manche' tenu â Bruxelles en 1897. (Janet les habitations à bon manché dans les villes de moyenne importance). Bruxelles 1897.

Charles Janet, Notes sur les fourmis et les guèpes Nr. 4—10 in 4⁰ u. Nr. 17—19 in 8⁰. (Extraits des Comptes rendus des séances de l'Academie des sciences).
Paris 1894—1898.

Ch. Janet, Recherches sur l'anatomie de la fourmi.
Paris 1900.

Jahresbericht und Abhandlungen des naturwissenschaftlichen Vereins in Magdeburg 1900—1902. Magdeburg 1902.

Mittheilungen der Pollichia zu Dürkheim a. d. H. Nr. 15—17. 59. Jahrg. 1902. Dürkheim a. d. H. 1902.

Ausgegeben am 26. November 1902.

Sitzungsberichte

der Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften

zu

Marburg.

Nro. 8 December 1902

In der ordentlichen Sitzung vom 10. December 1902 sprach Herr W. Feussner:

Ueber Verzweigung elektrischer Ströme.

Die Arbeit wird ausführlich in dem nächsten Hefte der Annalen der Physik erscheinen. Hier soll nur über ihre hauptsächlichsten Ergebnisse berichtet und der Beweis eines Satzes nachgetragen werden, der in der Abhandlung ohne einen solchen ausgesprochen worden ist.

1. Unter einem Drahtnetz (Netzwerk, System von Drähten oder Linien) soll eine Verbindung von beliebig gestalteten, zusammenhängenden Drähten (deren Querschnitt als verschwindend betrachtet wird) verstanden werden, worin keine freien Enden, d. h. Punkte, von denen man nur in einer Richtung ausgehen kann, vorkommen. Man kann also von einem jeden Punkt desselben mindestens nach zwei Richtungen ausgehen; diejenigen Punkte von welchen man nach drei oder mehr Richtungen ausgehen kann, nennen wir Verzweigungspunkte, und zwar nach der Anzahl der in ihnen zusammenlaufenden Linien dreifache, vierfache u. s. w. Verzweigungspunkte. Kann jedes Punktpaar

des Netzes durch zwei vollständig getrennte Linienzüge verbunden werden, so nennen wir das Netz ein vollkommenes, ist das nicht der Fall, ein unvollkommenes. Jedes unvollkommene Netz besteht aus zwei oder mehr sich berührenden vollkommenen Netzen (Theilnetzen, im Grenzfall geschlossenen Einzelleitern). Die Berührung kann in einem Punkt oder vermittelst einer Linie, der Verbindungslinie, stattfinden. Die Punkte, wo die Theilnetze sich berühren oder wo die Verbindunglinie sie trifft, nennen wir Verbindungspunkte. Wird ein weiterer Verbindungsdraht zwischen zwei Punkten verschiedener Theilnetze angebracht, so verwandeln sich diese nebst etwa noch zwischen ihnen liegenden Theilnetzen in ein vollkommenes Netz. Verbindungslinien oder -drähte nennen wir also auch in vollkommenen Netzen solche, durch deren Wegnahme diese in unvollkommene Netze übergehen. Als zusammengehörig bezeichnen wir Verbindungslinien, wenn die durch Wegnahme einer derselben entstehenden Theilnetze durch die anderen verbunden werden.

Bei galvanischen Strömen setzen wir eine stationäre Strömung als hergestellt voraus; aus deren Begriff folgt dann sofort, dass in unvollkommenen Netzen die einzelnen Theilnetze ganz unabhängig von einander sind, sodass durch ihre Loslösung an den Berührungspunkten oder den Verbindungsdrähten bezüglich der Stromvertheilung in ihnen nichts geändert wird. Wir haben also bei unseren Betrachtungen nur von vollkommenen Netzen auszugehen.

2. Wenn das Netz aus n Drähten von den Widerständen $w_1, w_2 \ldots w_n$ mit m Verzweigungspunkten und beliebig vertheilten elektromotorischen Kräften E besteht, die Stromstärken in den einzelnen Drähten durch $i_1, i_2 \ldots i_n$ bezeichnet werden und $a, b, c \ldots$ solche Zahlen aus der Reihe $1, 2 \ldots n$ sind, dass die ihnen entsprechenden Drähte einen geschlossenen Kreis in dem Netz bilden, so bestehen nach dem ersten Kirchhoffschen Satze für $\mu = n - m + 1$ solcher Kreise Gleichungen von der Form

$$(1) \quad \ldots . w_a i_a + w_b i_b + w_c i_c + \ldots = E_a + E_b + E_c + \ldots$$

wobei in jedem Kreis sowohl die i als die E in derselben, übrigens beliebigen Umlaufsrichtung positiv zu rechnen sind. Es bestehen ferner nach dem zweiten Kirchhoffschen Satze, wenn $i_\alpha, i_\beta, i_\gamma \ldots$ die Stromstärken der in einem Verzweigungspunkt zusammentreffenden Drähte bezeichnen, $m-1$ Gleichungen von der Form

$$(2) \quad i_\alpha + i_\beta + i_\gamma + \ldots = 0,$$

wobei die i der nach dem Verzweigungspunkt hin gerichteten Ströme mit dem einen, die der weggerichteten mit dem entgegengesetzten Vorzeichen zu versehen sind.

Aus diesen n linearen Gleichungen ergeben sich nach bekannten Regeln die Werthe aller i als Quotienten zweier Determinanten und dabei ist der Nenner stets dieselbe aus den Coefficienten der i in den Gleichungssätzen (1) und (2) gebildete Determinante. Wir wollen sie durch N bezeichnen und der Einfachheit des Ausdrucks wegen das N des betreffenden Netzes nennen. In dieser Determinante kommt jedes einzelne w nur in einer einzigen Columne vor und in dieser Columne auch kein anderes w. Daraus folgt, dass N eine homogene Funktion μ^{ten} Grades der w ist, in der jedes einzelne w immer nur linear enthalten ist.

Die Zähler der i sind homogene lineare Funktionen der E und die Coefficienten der letzteren sind homogene Funktionen $\mu - 1^{\text{ten}}$ Grades der w, worin die einzelnen w nur linear vorkommen, das w desjenigen Drahtes aber, um dessen Stromstärke es sich handelt, fehlt. Aus dieser Form der Zähler ergibt sich, dass bei dem Vorhandensein beliebiger elektromotorischer Kräfte jede Stromstärke von der algebraischen Summe derjenigen Stromstärken gebildet wird, welche bei dem Vorhandensein je einer elektromotorischen Kraft in dem betreffenden Draht herrschen. Damit ist die allgemeine Aufgabe auf die einfachere nur einer elektromotorischen Kraft zurückgeführt, mit der wir uns also nur zu beschäftigen haben.

3. Es werde der Widerstand eines Drahtes a durch w_a bezeichnet, der des übrigen Netzes zwischen den Endpunkten von a durch W_a. Nehmen wir E in a an, so ist

$$(3) \quad \ldots\ldots \quad i_a = \frac{E}{w_a + W_a}.$$

Da aber jedes i ein Bruch mit dem Nenner N sein muss, so muss der Nenner von (3) durch eine Erweiterung des Bruches in N übergehen, d. h. es muss sein

$$(4) \quad \ldots \quad (w_a + W_a) N_a = N.$$

Nach dem über N Gesagten folgt hieraus, dass N_a eine homogene Funktion $\mu - 1^{\text{ten}}$ Grades der Widerstände ohne w_a ist; ferner dass w_a ein Bruch ist mit dem Nenner N_a und einem Zähler, den wir durch $N_{a'}$ bezeichnen wollen, und der eine homogene Funktion μ^{ten} Grades der Widerstände ohne w_a ist. Wir haben also

$$(5) \quad \ldots\ldots \quad W_a = \frac{N_{a'}}{N_a} \text{ und}$$

$$(6) \quad \ldots\ldots \quad N = w_a N_a + N_{a'}$$

4. N geht dadurch in $N_{a'}$ über, dass w_a gleich Null gemacht wird; dies geschieht, wenn a entfernt und seine beiden Anknüpfungspunkte am Netz aufeinandergelegt werden. Wird w_a unendlich gross, was gleichbedeutend mit der Entfernung des Drahtes a ist, so bleiben im Zähler und Nenner der i nur die Factoren von w_a stehen, während dieses selbst sich weghebt. Entsteht in dem einen oder anderen Fall ein unvollkommenes Netz, so geht dabei N über in das Product der N der Theilnetze.

Wir können also den Satz aussprechen:

Das N eines beliebig gegebenen Netzes ist eine Summe, deren einer Summand der Widerstand w_a eines beliebigen Drahts a des Netzes multipliciert mit dem (durch N_a bezeichneten) N eines Netzes ist, das aus dem gegebenen durch Wegnahme

von a entsteht, und dessen anderer Summand das (durch N_a bezeichnete) N eines Netzes ist, das aus dem gegebenen durch Wegnahme von a und Zusammenlegung der beiden Netzpunkte entsteht, die a verband.

5. Die Gleichung (5) aber sagt aus:

Der Widerstand eines beliebig verzweigten (vollkommenen) Netzes zwischen zwei gegebenen Punkten A und B wird erhalten, indem man das N dieses Netzes dividiert in das N eines Netzes, das aus ihm durch Vereinigung der Punkte A und B hervorgeht.

6. In manchen Fällen erleichtert der folgende Satz die Rechnung:

Das N eines (vollkommenen) Netzes, das in Theilnetze mit oder ohne Verbindungsdrähte zerlegt werden kann, ist eine Summe, deren erster Summand aus dem Product der Summe der Widerstände der zusammengehörigen Verbindungsdrähte mit den N aller Theilnetze besteht, während die folgenden Summanden Producte derselben N sind, worin jedesmal das N eines Theilnetzes durch dasjenige desselben Netzes mit vereinigten Berührungspunkten ersetzt ist.

7. Der Zähler des Ausdrucks für die Stromstärke i_a in dem Draht a, in welchem sich die elektromotorische Kraft E befindet, ist sofort anzugeben. Die Vergleichung von Gleichung (3) und (4) zeigt, dass er N_a ist. Um den Zähler von i_k, der Stromstärke in dem Draht k, zu bilden, hat man sämmtliche geschlossene Kreise $K_1, K_2 \ldots K_g$ zu benutzen, welche die beiden Drähte a und k zugleich enthalten. Man entnehme der Reihe nach aus N_a die Glieder, in welchen kein w der in K_1 enthaltenen Drähte vorkommt, füge zu diesen die Glieder, welche kein w aus K_2 enthalten, und so fort unter Benutzung aller Kreise $K_1, K_2 \ldots K_g$. Die algebraische Summe dieser Glieder ist der Zähler von i_k. Bezüglich des Vorzeichens wähle man beliebig eine Richtung des Drahts k als die positive, stimmt dann die Richtung des Stroms des betreffenden K hiermit überein, so

haben die zugehörigen Glieder das positive Vorzeichen zu erhalten, wenn nicht, das negative.

8. Eine Eintheilung der Netze geschieht am besten nach der Anzahl der in ihnen vorhandenen Verzweigungspunkte. Den Grenzfall bilden die Netze ohne Verzweigungspunkt, die einfachen geschlossenen Leiter. Wo in unsern Betrachtungen ein solches einfachstes Netz vorkommt, ist sein N entsprechend der Gleichung $i = \frac{E}{w}$ immer das w des betreffenden Leiters. Vollkommene Netze mit einem Verzweigungspunkt gibt es nicht, von zwei an kann jede Zahl von Verzweigungspunkten vorkommen. Benachbarte Verzweigungspunkte nennen wir solche, bei denen man auf einer Linie des Netzes von dem einen zum andern ohne Berührung weiterer Verzweigungspunkte gelangen kann. Die Verbindung zweier benachbarter Verzweigungspunkte soll eine Strecke des Netzes heissen; je nachdem sie durch einen, zwei, drei usw. Drähte bewirkt wird, nennen wir sie eine eindrähtige, zweidrähtige . . . oder einfache, zweifache usw. Strecke. Vollkommene Netze mit m Verzweigungspunkten haben von $m = 3$ an mindestens m und höchstens $\frac{m\,(m-1)}{2}$ Strecken. Kommen nur eindrähtige Strecken vor, so ist die geringste Zahl $\frac{3\,m}{2}$. Ein Netz, das alle möglichen $\frac{m\,(m-1)}{2}$ Strecken enthält, nennen wir ein volles, und wenn diese Strecken alle einfach sind, ein einfach volles Netz.

9. Durch wiederholte Anwendung der Gl. (6) erhält man leicht den bekannten Satz: Das N eines Netzes mit zwei Verzweigungspunkten und p Drähten ist die Summe aller Combinationen $p - 1^{\text{ter}}$ Klasse der Widerstände der p Drähte. Hierdurch und mit Hülfe des Satzes in Nr. 6 können wir die Behandlung von Netzen mit mehrfachen Strecken auf die entsprechender mit nur einfachen Strecken zurückführen. Wir erhalten nämlich den Satz: Wenn in einem Netz die Strecken

$a, b, c \ldots$ durch $\alpha, \beta, \gamma \ldots$ Drähte gebildet werden, so wird das N dieses Netzes aus dem des entsprechenden Netzes mit nur einfachen Strecken dadurch erhalten, dass die $a, b, c \ldots$ durch die Producte $a_1 \ldots a_\alpha$, $b_1 \ldots b_\beta$, $c_1 \ldots c_\gamma$ usw. ersetzt und die von a freien Glieder mit der Summe der Combinationen $\alpha - 1$ter Klasse der a, die von b freien mit der Summe der Combinationen $\beta - 1$ter Klasse der b usw. multipliciert werden.

10. Ein weiterer Satz, der ebenso wie der vorige zusammengesetzte Netze auf einfachere zurückzuführen hilft, ist der folgende. Wenn zu einem bekannten Netz ein p-facher Verzweigungspunkt hinzugefügt wird, dessen Drähte beliebige Ausgangspunkte am Netz haben, so ist das N des neuen Netzes eine Summe, deren Summanden aus sämmtlichen Combinationen $p - 1$ter, $p - 2$ter .... bis 0ter Klasse der Widerstände der neuen Drähte bestehen, von welchen multipliciert sind die Combinationen $p - 1$ter Klasse mit dem N des ursprünglichen Netzes und jede folgende Combination mit dem N eines Netzes, das aus dem ursprünglichen durch die Vereinigung der Ausgangspunkte aller in der Combination nicht vorkommenden Drähte erhalten wird.

11. Die Herstellung des N gegebener Netze wird durch die abgeleiteten Sätze in den bei weitem meisten Fällen sehr vereinfacht gegenüber dem in Nr. 4 angegebenen schrittweisen Verfahren. Man ersetzt etwa vorhandene mehrfache Strecken durch einfache, führt dann das so erhaltene Netz durch wenn nöthig mehrmalige Anwendung des Satzes Nr. 10 auf bekannte Netze zurück und berücksichtigt schliesslich in dem so erhaltenen Ausdruck die mehrfachen Strecken nach Satz Nr. 9. In solchen Fällen, wo eine Zerlegung in Theilnetze vorgenommen werden kann, ist die Anwendung des Satzes Nr. 6 zu empfehlen.

12. Jedes m-punktige Netz mit einfachen Strecken ist ein besonderer Fall des einfach vollen m-punktigen Netzes (Nr. 8) und entsteht aus ihm dadurch, dass bestimmte Drähte weg-

genommen werden, oder was dasselbe ist, dass ihr Widerstand unendlich wird. Das N dieses Netzes ist also der Factor, der in dem N des einfach vollen m-punktigen Netzes mit dem Product der Widerstände der weggenommenen Drähte multipliciert ist. Man könnte desshalb daran denken, die N der einfachvollen Netze herzustellen, um aus ihnen die aller übrigen abzuleiten. Allein dem steht die übergrosse Anzahl der Glieder in den N dieser einfachvollen Netze entgegen. In der in den Annalen gedruckten Abhandlung habe ich diese Anzahl angegeben, ohne damals einen strengen Beweis dafür zu besitzen. Den inzwischen gefundenen will ich hier nachtragen. Der zu beweisende Satz lautet:

Die Gliederzahl der N in m-punktigen einfach vollen Netzen ist gleich m^{m-2}. (Oder: die Gliederzahl in den Nennern der Ausdrücke für die Stromstärken in Netzen mit m Verzweigungspunkten, die sämmtlich durch einfache Drähte miteinander verbunden sind, ist gleich m^{m-2}).

Ich will zeigen, dass dieser Satz für $m+1$-punktige Netze gilt, wenn er bis zu m-punktigen richtig ist; zugleich will ich ihn aber noch folgendermassen erweitern: Wenn in einem m-punktigen einfach vollen Netz mit einem Verzweigungspunkt andere p zusammengelegt werden, so ist die Gliederzahl des N des neuen Netzes gleich $(p+1)\ m^{m-p-2}$.

Diese Sätze gelten nicht nur für vollkommene, sondern auch für unvollkommene Netze; da aber hier alle Verzweigungspunkte unmittelbar mit einander verbunden sein müssen, so können die letzteren nur dadurch entstehen, dass den Verzweigungspunkten eine beliebige Anzahl in sich geschlossener Einzelleiter angefügt wird. Das vermehrt die Gliederzahl nicht es kommt dadurch nur das Product der w der Einzelleiter als gemeinschaftlicher Factor aller Glieder hinzu.

Mit Hinzunahme dieser unvollkommenen hat man dann ausser den vier- und mehrpunktigen auch ein-, zwei- und dreipunktige einfach volle Netze. Das einpunktige besteht aus einer beliebigen

Zahl im Verzweigungspunkt sich berührender geschlossener Einzelleiter, das zweipunktige ist ein Draht, an dessen Enden geschlossene Einzelleiter angefügt sind, und das dreipunktige besteht aus drei, ein Dreieck bildenden Drähten mit an den Eckpunkten angehängten Einzelleitern. Bezeichnet man durch S_m die Gliederzahl des N eines m-punktigen einfach vollen Netzes und durch $S_{m,\,p}$ die eines ursprünglich m-punktigen, in welchem mit einem Verzweigungspunkt p andere zusammengelegt worden sind (wonach $S_{m,\,o} = S_m$ ist), so findet man leicht für die eben erwähnten ein-, zwei- und dreipunktigen Netze

$$\begin{aligned} &S_1 = 1, \\ &S_2 = 1, \ S_{2,1} = 1, \\ &S_3 = 3, \ S_{3,1} = 2, \ S_{3,2} = 1. \end{aligned}$$

Man kann das $m+1$-punktige einfach volle Netz dadurch aus einem m-punktigen entstanden denken, dass zu diesem noch ein m-facher Verzweigungspunkt hinzugefügt ist, dessen Drähte von den m Verzweigungspunkten des Netzes ausgehen. Nach dem Satz Nr. 10 hat man dann alle Combinationen $m-1^{\text{ter}}$, $m-2^{\text{ter}}$ ... 0ter Klasse der m neuen Drähte zu bilden und jede Combination mit dem N eines Netzes zu multiplicieren, das aus dem des m-punktigen durch Zusammenlegung der Ausgangspunkte der in der Combination fehlenden Drähte entsteht. Da es nun von m Elementen $\binom{m}{1}$ Combinationen $m-1^{\text{ter}}$, $\binom{m}{2}$ Combinationen $m-2^{\text{ter}}$ Klasse u. s. w. gibt, so hat man nach den obigen Bezeichnungen

$$S_{m+1} = \binom{m}{1} S_m + \binom{m}{2} S_{m,\,1} + \binom{m}{3} S_{m,\,2} + \ldots + \binom{m}{m-1} S_{m,\,m-2}$$

$$+ S_{m,\,m-1} = \sum_{i=o}^{i=m-1} \binom{m}{i+1} S_{m,\,i}$$

und wenn wie vorausgesetzt die zu beweisenden Sätze bis zu m-punktigen Netzen gelten

$$S_{m+1} = \sum_{i=o}^{i=m-1} (i+1)\binom{m}{i+1} m^{m-i-2} = \sum_{i=o}^{i=m-1} \binom{m-1}{i} m^{m-i-1}$$

$$= (m+1)^{m-1},$$

womit die Gültigkeit des Hauptsatzes auch für $m+1$-punktige Netze nachgewiesen ist. Dasselbe soll nun auch für die Erweiterung geschehen.

Werden in einem $m+1$-punktigen einfach vollen Netz mit einem Verzweigungspunkt p andere vereinigt, so gehen jetzt von diesem Punkt je $p+1$ Drähte nach allen andern Punkten, die vorher die vereinigten Punkte verbindenden Drähte bilden geschlossene an dem Vereinigungspunkte angeheftete Einzelleiter und die Anzahl der Verzweigungspunkte ist um p vermindert. Denken wir die $p+1$-drähtigen Strecken durch einfache $(a, b, c \ldots)$ ersetzt und betrachten den Verzweigungspunkt, von dem sie ausgehen, als einen zu dem übrigen $m-p$-punktigen einfach vollen Netz hinzukommenden, so können wir den Satz von Nr. 10 darauf anwenden und erhalten ähnlich wie oben für die Gliederzahl dieses Netzes

$$\binom{m-p}{1} S_{m-p} + \binom{m-p}{2} S_{m-p,\,1} + \binom{m-p}{3} S_{m-p,\,2} + \ldots.$$

Ersetzen wir dann die $a, b, c \ldots$ jedesmal wieder durch die $p+1$ Drähte und berücksichtigen, dass in den dem ersten Glied vorstehender Summe entsprechenden Combinationen $m-p-1^{\text{ter}}$ Klasse jedesmal einer der Widerstände $a, b \ldots$ fehlte, in den dem zweiten Glied entsprechenden Combinationen $m-p-2^{\text{ter}}$ Klasse je zwei dieser Widerstände u. s. w., so finden wir nach dem Satz in Nr. 9, dass jede der ersteren Combinationen mit einer $p+1$-gliedrigen Summe (nämlich der Summe der Combinationen p^{ter} Klasse der $p+1$ Widerstände, die infolge des fehlenden Widerstandes aus der Reihe $a, b, c \ldots$ als Factor eintritt) zu multiplicieren ist, ihre Anzahl also $p+1$ mal so gross wird, dass jede der dem zweiten Glied entsprechenden Combinationen mit dem Product zweier solcher $p+1$-gliedrigen Summen zu

multiplicieren ist, ihre Anzahl also $(p+1)^2$ mal so gross wird u. s. w. Damit bekommen wir für die gesuchte Gliederzahl:

$$S_{m+1,p} = (p+1)\binom{m-p}{1} S_{m-p} + (p+1)^2 \binom{m-p}{1} S_{m-p,1} +$$

$$(p+1)^3 \binom{m-p}{3} S_{m-p,2} + \ldots = (p+1) \sum_{i=o}^{i=m-p-1} (p+1)^i \binom{m-p}{i+1} S_{m-p},$$

$$= (p+1) \sum_{i=o}^{i=m-p-1} (p+1)^i \binom{m-p}{i+1} (i+1)(m-p)^{m-p-i-2}$$

$$= (p+1) \sum_{i=o}^{i=m-p-1} \binom{m-p-1}{i} (m-p)^{m-p-1-i} (p+1)^i$$

$$= (p+1)(m+1)^{m-p-1}$$

und das ist der erweiterte Satz für $m+1$-punktige Netze.

Hierauf sprach Herr Karl Schaum:

Über das Dampfstrahlphänomen.[1])

R. von Helmholtz hat beobachtet, dass ein Wasserdampfstrahl, der aus einer engen Glasspitze ausströmt, bei der Näherung gewisser Stoffe oder Systeme sein Aussehen ändert, indem die Kondensation des Dampfes erhöht wird; die Beobachtungen sind durch spätere Untersuchungen von R. von Helmholtz und F. Richarz, sowie von F. Richarz und seinen Schülern wesentlich erweitert worden. Die Beeinflussung des Dampfstrahles geht von geringer Variierung der Beugungsfarben bis zu sehr starker Anderung des ganzen Charakters des

1) Litteratur: R. von Helmholtz, Wied. Ann. 32, 1. 1889. R. v. Helmholtz und F. Richarz. Wied. Ann. 40, 161. 1890. F. Richarz, Wied. Ann. 59, 592. 1896. Lemme, Dissertation. Greifswald 1901. Naturwissensch. Rundschau 1901.

Strahles, die häufig von lebhaft zischendem, bisweilen auch von knatterndem Geräusch begleitet ist. Der Dampfstrahl kann sehr verschiedene Empfindlichkeit haben; er darf nicht direkt über der Heizflamme ausströmen, auch muss die Glasspitze eine bestimmte lichte Weite (ca. 2,6 mm) besitzen. In sehr trockener Luft ist der Strahl naturgemäss unempfindlich; nach meinen Beobachtungen darf der Beobachtungsraum auch nicht über 21° C warm sein. Die besten Resultate erhielt ich, wenn die Ausströmungsgeschwindigkeit in einer Entfernung von 10 cm über der Spitze 100—140 m pro Sekunde betrug; weniger gut reagiert der Strahl bei 80 m, schlecht bei 60 m Geschwindigkeit. Diese Messungen wurden mit dem Anemometer ausgeführt. Bei meinen Versuchen fand ich es zweckmässig, den Strahl mit der Bogenlampe zu beleuchten und unter einem sehr spitzen Winkel gegen die Richtung des Lichtbündels unter Abblendung des direkten Lichtes zu beobachten; bisweilen war es vorteilhaft, eine gefärbte Scheibe (grünes oder blaues Glas) einzuschalten.

In der Tabelle sind die wirksamen Stoffe und Systeme zusammengestellt; darunter unwirksame; ferner sind einige Beobachtungen über Dampfstrahlen anderer Substanzen etc. verzeichnet.

Zunächst erweisen sich naturgemäss Stoffe wirksam, die eine Temperaturerniedrigung des Strahles hervorbringen (v. H. und R.), wie Eis, zerstäubtes kaltes Wasser; hierher gehört zum Teil wohl auch die Wirkung leicht flüchtiger Stoffe, wie Schwefelkohlenstoff, Aether, Aceton; doch muss bei diesen Stoffen, wie auch bei den flüchtigen Säuren und beim Ammoniak an eine Begünstigung der Kondensation infolge der Auflösung fremder Stoffe im Wasserdampf gedacht werden; die in den meisten Fällen entstehenden Flüssigkeitsgemische können sich eventuell leichter ausscheiden, als Wasser. Es folgen sodann Stoffe, welche mit dem Wasserdampf reagieren (A 12—14); chemische Reaktionen, an denen die Substanz des Strahles sich beteiligt, begünstigen also die Kondensation (v. H. und R., vgl. F und G in der Tabelle). Spielt sich ein chemischer

Tabelle.

Wasserdampfstrahl.

Wirksam:

A.	B.	C.
1. Eis (v. H. u. R.)	*1. Desozonisirter Sauerstoff (v. H. u. R.)	*1. Spitzenentladung (v. H.)
2. Wasser kalt zerstäubt (v. H. u. R.)	*2. Ozonisirter Sauerstoff (v. H. u. R.)	*2. Dunkle Entladung (v. H. u. R.)
3. Schwefelkohlenstoff (Schaum.)	3. Oxydation von Gasen an Pt unterhalb Rotglut (v. H.)	*3. Ultraviolettes Licht (Lenard u. Wolf.)
4. Aether (v. H. u. R.)	4. Pt unterhalb Rotglut elektrisiert (v. H.)	*4. Röntgenstrahlen (R.)
5. Aceton (v. H. u. R.)	*5. Pt gelbglühend (v.H.)	*5. Kathodenstrahlen (Lenard.)
6. NH_3 konz. (Schaum.)	*5. Glimmende Körper (v. H.)	*6. Becquerelstrahlen (Richarz u. Lemme.):
7. $H_2 SO_4$ konz. (v. H.)	*7. Flammgase (v. H.)	Uranisierte Luft (R. u. L.)
8. H Cl konz. (v. H. u. R.)	*8. Alkohol- oder Ätherflamme mit Na (v. H.)	de Haëns Praeparat (R. u. L.)
9. $H NO_3$ konz. (v. H. u. R.)	*9. Oxydation von Phosphor an d. Luft (v. H. u. R.)	Pariser Radiumchlorid (R. u. L.)
10. Ameisensäure (v. H. u. R.)	*10. Elektrolytisch. Sauerstoff (v. H. u. R.)	Polonium (Schaum.)
11. Essigsäure (v. H. u. R.)	*11. H_2 (aus $H_2 SO_4 + Zn$) (Townsend)	Giesels Radiumbromid (Schaum.)
12. K, Na (v. H. u. R.)	*12. Cl_2 (aus $HCl + MnO_2$) (v. H. u. R., Townsend)	
13. $Ca Cl_2$, $P_2 O_5$ (v. H. u. R.)	*13. O_2 (aus $K Mn O_4$) (Townsend)	
14. $N_2 O_4$ (NO) (v. H. u. R.)		
15. $NH_3 + H Cl$ (v. H.)		
16. $NH_3 + O_3$ (v. H. u. R.)		
(15 u. 16 innerhalb des Strahles!)		

Unwirksam:

D.	E.
1. Staub (v. H. u. R.)	1. Flammgase nach Filtriren durch Watte oder nach längerem Stehenlassen (v. H.)
2. O_3 (v. H. u. R.)	2. Alkohol- oder Aetherflamme allein (v. H.)
3. $H_2 O_2$ (v. H. u. R.)	3. Alkoholdampf an Pt unterhalb Rotglut (v. H.)
4. $N_2 O_3$ (?) (v. H. u. R.)	

F. Strahlen von Alkohol-, Ameisensäure-, Essigsäure- und Anilindampf zeigen ein ähnliches Verhalten. Hyproskopische Substanzen wirken bei ihnen nicht (v. H. u. R.)

G. Auf Säuredampfstrahl wirkt NH_3 sehr energisch (v. H. u. R.)

H. Verhalten des Wasserdampfstrahls in anderen Gasen: (v. H. u. R.)

1. Spitzenentladung wirkt am energischsten in H_2, am schwächsten in N_2. Elektrisierte Gase zeigen Nachwirkung.
2. Glühendes Pt in H_2 ist unwirksam.

Prozess, an welchem Wasser nicht direkt beteiligt ist, innerhalb des Dampfstrahls ab, so tritt Kondensation ein; vereinigen sich die betreffenden Komponenten ausserhalb des Strahles, so reagiert dieser nicht (v. H. und R.; A 15 und 16).

Wirksam zeigt sich ferner eine Reihe von Systemen, bei welchen Ozon im Zerfall oder im Entstehen begriffen ist; Ozon an und für sich ist unwirksam (B 1 u. 2; D 2 und A 16). Sodann folgen Verbrennungsgase aus Flammen, von glühenden Körpern, von Gasverbrennung an heissem Platin oder von der langsamen Oxydation des Phosphors (B 3—9). Aus Flüssigkeiten entwickelte Gase erregen den Dampfstrahl (B 10—12, J. J. Thomsons „Perl-Effekt"), desgleichen Sauerstoff, der durch Erhitzen von Permanganat hergestellt war (B 13).

Schliesslich wird die Kondensation im Dampfstrahl durch elektrische Entladungen (C 1 und 2), sowie durch verschiedene Strahlenarten (C 3—6) erhöht. Betrachten wir die letzteren, so sehen wir, dass grade diejenigen wirken, welche die Luft leitend machen.[1]) Untersuchen wir die übrigen Systeme unter C und diejenigen unter B näher, so finden wir auch hier einen Parallelismus zwischen Leitfähigkeit im Gaszustand und Erregung des Dampfstralphänomens. Auf diesen Parallelismus hat Herr Prof. Richarz aufmerksam gemacht, und es ist die Aufgabe fernerer Untersuchungen, von diesem Gesichtspunkt aus das Dampfstrahlphänomen zu studieren. In der Tabelle sind Strahlenarten und Vorgänge, welche die Luft leitend machen, sowie Gase, welche Leitungsvermögen besitzen, mit einem * bezeichnet. Wie Herr Prof. Richarz mir gütigst mitteilte, besitzt nach Versuchen des Herrn Uhrig zerfallendes oder entstehendes Ozon auch Leitfähigkeit.

---

1) Die von Lenard zuerst gemachte Annahme zerstäubender Wirkung des elektrischen Lichtes und der Wirkung feinen Staubes auf den Dampfstrahl hat dieser Forscher später fallen gelassen (vgl. Tabelle D 1).

Das Dampfphänomen wird also ausgelöst

1. durch Temperaturerniedrigung;
2. durch Auflösung fremder Stoffe;
3. durch Reaktionen, an denen sich der Wasserdampf beteiligt;
4. durch Reaktionen, welche sich innerhalb des Dampfstrahles abspielen;
5. durch Jonen.

Wenn nun ein Gas leitend ist, so enthält es Jonen, und zwar sind diese Jonen (je nach den Bedingungen des Druckes, der Temperatur etc.) Elektronionen (elektrische Elementarquanten, stets negativ geladen), welche nicht lange selbständig bestehen, oder Atomionen (Verbindungen von Atomen oder Atomkomplexen mit negativen oder positiven Elementequanten), oder auch Molionen (Elektronionen oder Atomionen, an welche sich neutrale Molekeln angelagert haben). Alle diese Jonenarten begünstigen also die Kondensation des Wasserdampfes; eine Theorie für diese Erscheinung ist von J. J. Thomson gegeben worden (vgl. Lemme, Dissertation). Vielleicht spielt bei der Wirkung flüchtiger Säuren und des Ammoniaks auf den Dampfstrahl etwas analoges mit; jedenfalls sind die Säuren etc. n Wasserdampf auch elektrolytisch dissoziirt, und dass die Jonen in wässerigen Lösungen Wassermolekeln addieren, ist der Volumkontraktion sowie der eigentümlichen Verhältnisse bei den Wanderungsgeschwindigkeiten vieler Jonen (z. B. Cl- und J-ion) wegen wahrscheinlich.

Ich habe die Wirkung zweier sehr stark radioaktiver Substanzen, des Marckwald'schen Poloniums und des Gieselschen Radiumbromides, auf den Dampfstrahl untersucht. Die Erregung des Strahles durch diese beiden Stoffe ist in anbetracht der grossen Wirkung derselben auf das Elektroskop auffallend klein zu nennen; ein glimmender Holzspahn, der verhältnissmässig schwach entladend wirkt, übt auf den Dampfstrahl eine ganz unvergleichlich höhere Wirkung aus. Die Art der Jonen und ihre Geschwindigkeit spielt hierbei gewiss eine Rolle

jedenfalls hat die Forschung auf diesem Gebiet noch manche Frage zu lösen; der Vergleich zwischen der Stärke entladender Wirkungen, dem Erregungsvermögen des Dampfstrahles, der Hervorrufung von Fluorescenz an den verschiedenen Substanzen (unter dem Einfluss der Poloniumstrahlen fluoreszieren andere Stoffe, als z. B. in Radiumstrahlen) und der Wirkung auf die photographische Platte bedarf noch gründlicher Bearbeitung.

Vor kurzem hat Graetz[1]) sehr eigenartige Strahlungserscheinungen beschrieben, welche vom Wasserstoffsuperoxyd ausgehen und bei niederer Temperatur energischer auf die Platte wirken, als bei höherer. Ich fand in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Braun, dass die Wirkung bei 0° fast ganz ausbleibt; dann nimmt sie bis zu einem Maximum zu und fällt sehr schnell wieder ab, um schliesslich wieder zu steigen. Die Erscheinung lässt sich sehr schön zeigen, wenn man die Schichtseite der Platte der „Strahlung“ des Wasserstoffsuperoxydes aussetzt und auf die Glasseite ein Stück Eis legt. Beim Entwickeln bleibt die dem Eis entsprechende Zone klar, dann folgt ein Ring mit maximaler Schwärzung in der Mitte. Stellt man in die Nähe des Eisstückes ein Becherglas mit warmem Wasser (50°), so bildet dieses sich dunkel ab, dann kommt eine klare Zone, welche einen Teil des um das Eis herumgehenden dunklen Kreises nicht hat zu Stande kommen lassen.

Die „Strahlung“ des Wasserstoffsuperoxyds ist noch völlig unaufgeklärt. Wasserstoffsuperoxyd wirkt nicht auf den Dampfstrahl und nicht auf das Elektroskop; ich fand jedoch eine entladende Wirkung, wenn es durch Platin katalysiert wird; ob der Sauerstoff infolge des Zerfalles des Superoxyds Jonen enthält, oder ob es sich um J. J. Thomsons „Perl-Effekt“ (Leitfähigkeit von Gasen, die durch Wasser geperlt sind) handelt, konnte ich noch nicht entscheiden.

1) Phys. Zeitschr. IV, 160. 1902.

In der Diskussion bemerkte Herr F. Richarz zu der Wirkung ultravioletten Lichtes, dass schon Robert v. Helmholtz und er selbst die Vermutung ausgesprochen haben, jene Wirkung sei nicht durch Zerstäuben, sondern durch Jonisation der durchstrahlten Luft zu erklären, und dass sie schon folgenden Versuch angestellt haben, der hierfür sprach: „In den Focus einer Quarzlinse wurden Wursters Tetrapapier und Jodkaliumstärkepapier gebracht. Bei Bestrahlung mit dem Lichte eines elektrischen Kohlelichtbogens gaben beide Papiere innerhalb einer Minute die durch aktiven Sauerstoff hervorgebrachten Färbungen; die letzteren traten bedeutend langsamer ein, wenn die ultravioletten Strahlen durch eine Glasplatte abgeschnitten wurden". (Wied. Ann. d. Phys. 40, pag. 186—188, 1890).

Die Wirksamkeit frisch bereiteter Gase, welche Townsend später für viele Fälle nachwies, hatten wir bereits für elektrolytischen Sauerstoff gefunden (ebenda, pag. 201). Dieser Nachweis bleibt natürlich von der Erklärung der Erscheinung unberührt, also unberührt davon, ob man die Wirkung als solche von Jonen auffassen soll, oder nach Kösters (Wied. Ann. 69, p. 12, 1899) als Thomsonsche Perlwirkung.

Vergl. zu diesen Bemerkungen auch die Dissertation von Lemme, pag. 48—50 und pag. 21—23.

Hierauf hielt Herr F. A. Schulze einen Vortrag:

Zur Demonstration elektrischer Drahtwellen.

Bei dem Bemühen, Mittel zur bequemen Demonstration elektrischer Drahtwellen zu finden, wurden einige Beobachtungen gemacht, über die im Folgenden berichtet werden soll.

W. D. Coolidge [1]) hat gezeigt, wie man durch Verwendung von Inductorium mit Tesla'schem Apparat und dünnen Drähten bei etwas modificirtem Blondlot'schen Erreger [2]) an den Bäuchen

1) W. Coolidge, Wied. Ann. 67. p. 578. 1899.
2) R. Blondlot, Compt. rend. 113. p. 628. 1891.

des elektrischen Potentials ein Aufleuchten der Drähte erhält, und dadurch ein sehr einfaches Mittel zum Aufsuchen der Knoten und Bäuche stehender elektrischer Wellen in freier Luft hat, welches vor dem von Arons[1]) angegebenen Verfahren den grossen Vorzug hat, dass man die Drähte nicht ins vacuum zu bringen braucht, also keiner Luftpumpe bedarf, und Brücken auflegen kann, an welcher Stelle man will.

Die Methode von Coolidge ist ausserordentlich bequem, erfordert aber dunkles Zimmer und die leuchtenden Bäuche sind meist erst nach vollständiger Dunkeladaptation des Auges zu erkennen, dann allerdings sehr gut.

1. Ein Aufsuchen und Demonstriren der Knoten und Bäuche ist nun im nicht verdunkelten Zimmer durch die Thatsache leicht möglich, dass bei der Coolidge'schen Anordnung ein geladenes Elektroskop in der Nähe eines Bauches schnell entladen wird, dagegen in der Nähe eines Knotens seine Ladung unverändert behält. Es wurde bei den Versuchen ein bis zu 3000 Volt anzeigendes Braun'sches Elektroskop benutzt, bei dem jeder Theilstrich 100 Volt entsprach. Noch in einer Entfernung von 20 cm unterhalb des Bauches des elektrischen Potentials (die Drähte waren horizontal ausgespannt) konnte die entladende Wirkung leicht nachgewiesen werden. Am schnellsten wurde das Elektroskop entladen, wenn der Knopf desselben sich zwischen den ca. 2 cm von einander abstehenden Drähten befand. Je näher man mit dem Elektroskop an den Knoten der elektrischen Kraft kam, desto langsamer erfolgte die Entladung. Ein völliges Bestehenbleiben der Ladung in den Knoten fand bei meinen Versuchen nur statt, wenn die Knoten überbrückt waren. Andernfalls fand im Knoten nur ein Minimum der Entladegeschwindigkeit statt, jedenfalls deshalb, weil der benutzte Erreger Oberschwingungen enthielt.

Die Entladung fand sowohl bei positiver, wie bei negativer Ladung des Elektroskops statt. Die Entladung erfolgte

1) L. Arons, Wied. Ann. 45. p. 553. 1892.

jedoch viel schneller bei positiver, wie bei negativer Ladung des Elektroskops. Bei einer Ladung von + 3000 Volt z. B. fällt das Elektroskop, wenn es zwischen den Drähten steht, sofort bis auf Null herunter, bei — 3000 Volt hingegen erst nach etwa 5 sec.

Befand sich der Knopf des Elektroskops 5 cm unter den Drähten, so ging die Ladung von + 3000 Volt auf + 1500 in 4 sec. herunter, bei negativer Ladung dauert der gleiche Abfall 10 sec.

Zur Erklärung dieser Elektroskopentladung ist jedenfalls eine Jonisation der Luft in der Umgebung der Drähte an den Bäuchen des elektrischen Potentials anzunehmen. Diese Jonisation konnte zweierlei Ursachen haben: entweder die an den dünnen Drähten stattfindende Spitzenausstrahlung, denn eine solche bringt nach den Versuchen von R. v. Helmholtz [1]) Kondensation in einem Dampfstrahl hervor, wodurch also Jonisation der umgebenden Luft angezeigt ist; oder aber es war das schnelle elektrische Wechselfeld zwischen den gegenüberliegenden Bäuchen elektrischer Potentials, die schnell wechselnde Umkehr der dielektrischen Polarisation, welche die Jonenbildung herbeiführte. Dass eine derartige ionenbildende Wirkung schneller elektrischer Wechselfelder besteht, ist von R. Helmholtz und F. Richarz [2]) an den dunklen Entladungen eines Induktoriums gezeigt worden, wobei die Sekundärelektroden von Glasröhren umgeben waren, sodass also die direkte Spitzenstrahlung nicht die Luft ionisiren konnte.

Es liess sich nun leicht feststellen, dass bei den hier beschriebenen Versuchen nur die Spitzenentladung die Jonisation hervorbrachte. Umgiebt man nämlich den zwischen den Drähten stehenden Knopf des Elektrometers mit einem Ebonitcylinder, sodass die elektrischen Kraftlinien ungehindert durch das Ebonit an das Elektroskop treffen können, so hört jede Entladung auf. Nahm man an Stelle des Ebonitcylinders

1) R. v. Helmholz, Wied. Ann. 32. p. 1. 1887.

2) R. v. Helmholtz und F. Richarz, Wied. Ann. 40. p. 161. 1890.

ein cylindrisch gebogenes Drahtnetz, so erfolgte wieder Entladung, jedoch viel langsamer als ohne dieses. Überhaupt wurde die Entladung verhindert, sobald man irgend einen Gegenstand zwischen den Elektroskopknopf und die Drähte so stellte, dass eine direkte gradlinige Einwirkung von einer Drahtstelle auf das Elektrotkop durch die Luft ausgeschlossen war, wenn man sich diese Graden radial von dem Umfang der Drähte, also senkrecht zu ihrer Oberfläche ausgehend denkt. So wurde die Entladung vollständig verhindert durch eine Papierscheibe von nur 15 mm Durchmesser, die zwischen die Drähte und das dicht darunter befindliche Elektroskop gehalten wurde; bei diesem Versuch war also das Elektroskop etwas weiter entfernten Stellen des Drahtes gradlinig vollkommen zugängig. Alle angeführten Versuche werden wohl einfach so erklärt, dass an den Bäuchen infolge der hohen Spannung an den Drähten eine Jonisation der umgebenden Luft stattfindet, in genau derselben Weise wie bei der Spitzenausstrahlung. Die positiven Jonen werden von dem negativ geladenen Elektroskop angezogen, die negativen abgestossen, sodass Entladung stattfindet, und umgekehrt bei positiver Ladung des Elektroskops. Dass eine positive Ladung schneller entladen wird als eine negative! ist dann wohl eine Folge davon, dass die Beweglichkeit des negativen Jons in Luft erheblich grösser ist als die des positiven, wie mehrfach nachgewiesen. Man könnte allerdings auch darauf hinweisen, dass einmal das Minimumpotential für negative Spitzenentladung nach den Versuchen von Röntgen [1]) geringer ist, als für positiv geladene Spitzen. Ferner hat Möhlmann [2]) gezeigt, dass bei den schnell wechselnden Induktionsströmen aus glatten Oberflächen, wie sie ja hier vorliegen, vorzugsweise negative Elektricität ausströmt, bei wirklichen Spitzen hingegen besonders positive. Allerdings ist dies noch nicht für so schnelle Schwingungen nachgewiesen, wie sie hier vorlagen (die Wellenlänge betrug in Luft etwa 1 m). Versuche, hierüber Klarheit

1) W. C. Röntgen, Göttinger Nachr. p. 396. 1878.

2) A. Möhlmann, Ann. d. Phys. 8. p. 784. 1902.

zu schaffen, sind geplant. Wie sich die beschriebenen Versuche zu denjenigen von K. Wesendonck [1]) bei verhältnismässig langen elektrischen Drahtwellen erhaltenen Resultat verhalten, wonach aus den Drähten überwiegend positive Elektricität ausströmt, müssen besondere Versuche zeigen. Voraussichtlich werden hier ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie bei Versuchen von F. Himstedt [2]) und E. Knoblauch,[3]) wonach aus Teslapolspitzen die negative Elektricität weiter ausstrahlt, als die positive.

Sowie man das Inductorium ausser Thätigkeit setzt, also sofort nach dem Aufhören der Wellen, hört die Entladung des Elektroskops auf. Die Wiedervereinigung der beiden Elektricitäten scheint hier ausserordentlich schnell zu erfolgen.

Dagegen kann man während der Wellenerregung die elektrisirte Luft fortblasen und so am weiter entfernten Elektroskop Entladung hervorrufen.

Ob vielleicht ein isolirter Leiter in der Nähe der Bäuche durch die alternierende Spitzenentladung elektrisch geladen wird, wie nach den Versuchen von v. Wesendonck und Himstedt zu erwarten war, liess sich mit dem benutzten Elektrometer nicht nachweisen. Da bei diesem 1 Skalenteil 100 Volt bedeutete, so konnte eine kleine Ladung leicht entgehen. Es war jedoch auch keine Ladung zu bemerken, wenn man einen der Drähte mit einem Messingrohr von 25 cm Länge umgab, das mit einem empfindlichen Galvanometer verbunden war, dessen anderes Spulenende zur Erde abgeleitet war: die unipolare Ladung einer kleinen einer Teslaspitze gegenüberstehenden Scheibe ergab dagegen an demselben Galvanometer einen Ausschlag von etwa 150 Skalenteilen.

Dass die Jonisation nur auf Spitzenentladung an den Drähten und nicht auf das elektrische Wechselfeld zurückzuführen ist, folgt endlich auch daraus, dass jede Entladung des Elektroskops aufhört, wenn man die sehr dünnen Drähte ersetzt durch dicke

1) K. Wesendonck, Naturw. Rundschau. 10. p. 401. 1895.
2) F. Himstedt, Wied. Ann. 52. p. 473. 1894. 68. p. 301. 1899.
3) E. Knoblauch, Ann. d. Phys. 3. p. 353. 1901.

Drähte. Bei 2 mm dicken Drähten behielt das Elektroskop vollständig seine Ladung in einem Bauch der elekrischen Kraft; es wurde jedoch wieder vollständig entladen, sobald von einem Knoten zum nächsten auf einem der dicken Drähte ein 0,1 mm dicker Draht gespannt wurde.

Es ist übrigens noch näher zu untersuchen, ob die von R. v. Helmholtz und F. Richarz gefundene Jonisation der Luft durch elektrische Wechselfelder nicht doch auch an den Lecherschen Drahtwellen auftritt, wenn die Wellen nur kräftig genug sind.

2. Die Jonisation infolge der Spitzenentladung an den Drähten giebt eine weitere Demonstration der Knoten und Bäuche des elektrischen Potentials, indem in der Nähe der Bäuche das bekannte Dampfstrahlphänomen, erhöhte Kondensation des Dampfstrahls, auftritt, während es an den Knoten ausbleibt.

Das Phänomen trat sehr kräftig und deutlich auf. Wie die Entladung des Elektroskops, hörte mit den Wellen auch das Dampfstrahlphänomen sofort auf.

Ein Unterschied gegen die Erscheinung beim Entladen des Elektroskops zeigt sich nur darin, dass die Wirkung auf den Dampfstrahl nicht abgeschirmt ist, wenn man zwischen den Dampfstrahl und die Drähte Glas oder Papier oder dergl. bringt, sodass die direkte Spitzenausstrahlung der Drähte nicht an den Dampfstrahl direkt herankommen kann. Die Wirkung auf den Dampfstrahl bleibt vielmehr bestehen, wenn nur irgendwie ein freier Weg durch die Luft zwischen Drähten und Dampfstrahl bleibt. Erst wenn man die Drähte auf längere Strecke hin (10—20 cm) in eine Glas- oder Papierröhre einschliesst, so bleibt das Dampfstrahlphänomen aus. Es findet offenbar durch den Dampfstrahl selbst ein Ansaugen der an den Drähten ionisirten Luft statt, die also auch auf krummlinigen Wegen dadurch an den Dampfstrahl geführt werden kann.

3. Eine für Demonstrationszwecke besonders wertvolle Erscheinung ist die, dass ein Bariumplatincyanürschirm in

der Nähe der leuchtenden Drähte kräftig fluorescirt und dadurch die von Coolidge beschriebene Leuchterscheinung, die an den Bäuchen der stehenden Potentialwellen eintritt, sehr viel intensiver und viel weiter hin sichtbar ist. Am zweckmässigsten legt man einen langen, etwa 5 cm breiten, mit Bariumplatincyanür bestrichenen Papierstreifen mit der Schicht ganz dicht an einen der beiden Drähte an. An den Bäuchen leuchtet dann der Schirm sehr hell auf, und bleibt an den Knoten, die nicht überbrückt zu sein brauchen, vollkommen dunkel; die Erscheinung war in einem grossen Auditorium noch auf die Entfernung von 15 m ganz hell zu sehen, und würde bei gut verdunkeltem Zimmer noch weiter sichtbar sein. Es ist zweckmässig, hierbei den einen Teslapol zur Erde abzuleiten.

Die Wellenlänge betrug ca. 1 m, so dass auf dem etwa $1^1/_2$ m langen Leuchtband 3 Bäuche und 2 Knoten gezeigt werden konnten.

Schliesslich sei auch auf die an den Bäuchen eintretende Ozonisirung der Luft hingewiesen, die leicht durch das Jodkaliumstärkepapier gezeigt werden kann.

Ein Versuch, ob vielleicht eine Selenzelle eine Widerstandsänderung an den Bäuchen erfährt, ergab ein durchaus negatives Resultat.

Anmerkung. Der Bariumplatincyanürstreifen kann auch aus einzelnen Stücken zusammengesetzt sein, wie sie z. B. von M. Kohl als Abschnitte von etwa 6 × 10 cm, die beim Herstellen der grossen Leuchtschirme abfallen, in den Handel gebracht werden. Man befestigt diese am besten nebeneinander in einer schmalen Vertiefung einer langen Holzleiste. Das Leuchten ist so hell, dass Dunkeladaptation vollkommen unnötig ist.

In der anschliessenden Geschäfts-Sitzung wurde der ordentliche Professor der Mathematik, Herr Dr. Kurt Hensel durch vorschriftsmässige Kugelung zum ordentlichen Mitglied der Gesellschaft gewählt.

Aufgelegte Schriften:

Verhandlungen der k. k. geolog. Reichsanstalt. 1902, Nr. 9 u. 10. Wien.

Annotationes Zoologicae Japonenses. IV. Bd. 3. Theil, published by the Tokio Zoological Society. Tokyo Aug. 1902.

Abhandlungen, herausgegeben von der Senckenberg'schen Naturforschenden Gesellschaft. 25. Bd., 3. Heft und Titel zu 26. Frankfurt a. M. 1902.

Deutsche botanische Monatsschrift. XX. Jahrg. Nr. 6—8 (in 1 Heft). Arnstadt i. Th.

Értesitö az Erdélyi Múzeum-Egylet Orvos-Természet-Tud Szakosztályából. XXVII. Jahrgang. 1902. XXIV. Band. Wolozsvárt 1902.

60. Jahresbericht des Museum Francisco-Carolinum. Linz a. D. 1902.

Jahresbericht über die Verwaltung des Medizinalwesens, die Krankenanstalten und die öffentl. Gesundheitsverhältnisse der Stadt Frankfurt a. M. 45. Jahrg. 1901. Frankfurt a. M. 1902.

Mittheilungen des Vereins für Erdkunde zu Halle a. S. 1902. Halle a. S. 1902.

Stavanger Museum. Aarshefte für 1901. Stavanger 1902.

Annual Report of the Smithsonian Institution 1900 geb. Washington 1902.

Archivos do Museu Nacional do Rio de Janeiro. X/XI. Bd. 1897|99. 4°. Rio d. J. 1899 und 1901.

Bulletin de la Société impériale des Naturalistes de Moscou Jahrg. 1901. Nr. 3—4. Moscou 1902.

Bulletin of the United States Geological Survey Nr. 177—190, 192—194. Washington 1901/2.

Memoirs of the Museum of comparative Zoology at Harvard College. XXVII. Bd. Nr. 2. 4°. Cambridge U. S. July 1902.

Mineral resources of the United States für 1900 geb. Washington 1901.

Missouri Botanical Garden 13. Jahresbericht geb. St. Louis Mo. 1902.

Publications of the United States Naval Observatory. 2. Serie. II. Bd. 4° geb. Washington 1902.

Abhandlungen der Naturhistorischen Gesellschaft zu Nürnberg. XIV. Bd. (Jahresbericht für 1901). Nürnberg 1902.

35. Bericht des naturwissenschaftlichen Vereins für Schwaben u. Neuburg (a. V). Augsburg 1902.

Jaarboek van de Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. 1901. Amsterdam Januar 1902.

Jahresbericht der Naturhist. Gesellschaft zu Nürnberg für 1900. Nürnberg 1901.

Rovartani Lapok IX. Bd. 7. Liefg. Septbr. 1902. Budapest 1902.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. 1. Sectie. VIII. Theil Nr. 1–6. Amsterdam Juni 1901/Mai 1902.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. 2. Sectie. VIII. Theil Nr. 1—6. Amsterdam 1901|2.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. 2. Sectie. IX. Theil Nr. 1—3. Amsterdam 1902.

Verhandelingen, Kam, N. M. Catalog von Sternen 4°. Amsterdam 1901.

Verhandelingen, Verslag van de gewone Vergaderingen der Wisen Naturkundige Afdeeling van 25. Mai 1901 tot 19. April 1902. X. Theil. Amsterdam 1902.

Verhandlungen des naturhist. medizin. Vereins zu Heidelberg, N. F., 7. Bd. 2. Heft 1902.

Sitzungsberichte und Abhandlungen der naturwissensch. Gesellschaft Isis. Jahrgang 1902. Januar—Juni. Dresden 1902.

Comes, Chronol. Table for Tobacco 5 Bell.

The American Naturalist. 36. Bd. No. 431. Boston Novbr. 1902.

Atti della Reale Accademia dei Lincei. Anno 1902. Serie 5 a. XI. Bd. 9/10. Lfg. 2. Semester. Roma Novbr. 1902.

Bergens Museums Aarbog. 1902. 2. Bergen 1902.

Erster Bericht des Ornithologisch-Zoologischen Vereins zu Hamburg 1897/1901.

Deutsche Botanische Monatsschrift. XX. Jahrg. No. 9/10. Arnstadt 1902.

Bulletin of the New-York public library Astor Lenox and Tilden foundations. VI. Bd. No. 11. New-York Novbr. 1902.

Journal and proceedings of the Royal Society of New-South-Wales. Sydney 1902.

Korrespondenzblatt des Naturforscher-Vereins zu Riga. Riga 1902.

North American Fauna. No. 22. (U. S. Department of Agriculture). Washington 1902.

Sitzungsberichte der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn. 1902. 1. Hälfte. Bonn 1902.

Verhandlungen des Naturhistorischen Vereins der preuss. Rheinlande, Westfalens und des Regbez. Osnabrück. 59. Jahrg. 1902. Erste Hälfte. Bonn 1902.

Veröffentlichungen der deutschen akademischen Vereinigung zu Buenos Aires. I. Bd. 6. Heft. Buenos Aires.

Berichte des naturwiss.-mediz. Vereins in Innsbruck. 27. Jahrg. 1901/2. Innsbruck 1902.

Bulletin of the Museum of Comparative Zoology at Harvard College. 39. Bd. No. 4.

Rovartani-Lapok. IX. 8. und 9. Octbr./Novbr. 1902. Budapest 1902.

Sitzungsberichte der Physik-mediz. Gesellschaft zu Würzburg. Jahrg. 1900. Titelblatt. Würzburg 1901.

Mittheilungen des naturwissenschaftlichen Vereins für Steiermark. Jahrg. 1901 (Der ganzen Reihe 38. Heft.)

Journal of Applied Microscopy and Laboratory Methods. Vol. No. 10. October 1902.

Ausgegeben am 21. Dezember 1902.
